

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00764**

(22) Data de depozit: **09/12/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. **5/2022**

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RÂURENI, CP 7, RÂMNICU
VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• MARINOIU TEODORA ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO;

• IORDACHE MIHAELA,
STR.G-RAL MAGHERU, NR.16, BL.H, SC.B,
AP.12, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• TILIAKOS ATHANASIOS, STR.MIRĂSLĂU,
NR.39A, MĂGURELE, IF, RO

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.
(2) din HG nr. 547/2008*

(54) PROCEDEU DE PREPARARE MEMBRANE CERAMICE NASICON CU CONDUCTIVITATE IONICĂ RIDICATĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la membrane ceramice NASICON cu conductivitate ionică ridicată utilizate pentru construcția bateriilor cu stocare de energie și la un procedeu de preparare a acestora. Membranele conform invenției sunt constituite dintr-o rețea care corespunde unei faze monoclinice C2/c la temperatura camerei, trecând apoi la R3c romboedric la temperaturi peste 160°C, iar conductivitatea măsurată în domeniul $10^{-1} \dots 10^7$, pentru intervalul de temperatură cuprins între 200... (-100)°C și a atins valori variind între 0,1...1,0 ms.cm⁻¹ la cea mai mare frecvență măsurată respectiv 10⁷ Hz. Procedeu de preparare conform invenției are următoarele etape:

- 1) măcinarea într-o moară planetară cu bile a unui amestec format din oxid de Si, oxid de Zr, precursor de Na și fosfat acid de amoniu Na₂CO₃: SiO₂: ZrO₂: NH₄H₂PO₄ într-un raport molar 1,5: 2: 2:1, folosind bile de ZrO₂ de 10 mm, 5 mm și în final de 3 mm,
- 2) uscarea în etuvă la 80°C,
- 3) presinterizare prin încălzire în cuptor timp de 4 ore la 600°C urmată de calcinare timp de 4 ore la 1100°C,
- 4) măcinarea într-o moară planetară cu bile a amestecului obținut anterior folosind bile de ZrO₂ de 3 mm, timp de 3 ore la o viteză de 500 rot/min,
- 5) uscarea în etuvă la 80°C,

6) matrițarea probei solide la diferite forțe de presare timp de 5 minute la temperatura camerei și obținerea membranelor ceramice, urmată de sinterizarea peletelor de Nasicon la diferite temperaturi timp de 10 ore.

Revendicări inițiale: 2
Revendicări amendate: 2
Figuri: 9

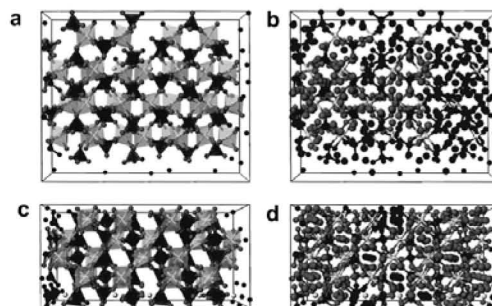


Fig. 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2021 0764
Data depozit	09-12-2021

Documentație tehnică

Procedeu de preparare membrană ceramică NASICON cu conductivitate ionică ridicată

Descrierea invenției

Invenția se referă la obținerea de materiale compozite oxidice cu conductivitate ionică ridicată. Procedeu, conform invenției, utilizează sinteza printr-un procedeu simplu, având la bază două etape de sinterizare și formarea peletelor prin presarea izostatică la rece.

Denumirea de NASICON este un acronim pentru materialul compozit (Na) Super Ionic CONductor, care se referă, de obicei la un grup de materiale compozite solide cu formula chimică $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 < x < 3$. Materialul compozit NASICON are o conductivitate ionică ridicată și o stabilitate chimică foarte bună. Într-un sens mai larg, este folosit și pentru compuși similari, în care Na, Zr și/sau Si sunt înlocuiți cu elemente izovalente. Compușii NASICON au conductivități ionice ridicate, de ordinul a $10^{-3} - 10^{-4}$ S/cm, care rivalizează cu cele ale electroliților lichizi. Ele sunt cauzate de saltul ionilor de Na printre situsurile interstițiale ale rețelei cristaline a NASICON.

Deși bateriile litiu-ion au fost dezvoltate și aplicate pe scară largă în diferite sisteme de stocare a energiei, limitarea resurselor de litiu limitează aplicațiile lor. În prezent, utilizarea litiului în tehnologia bateriilor este extinsă, dar consumul excesiv va limita cu siguranță disponibilitatea acestuia în natură. Astfel, ca alternativă, există necesitatea dezvoltării de noi electroliți bazați pe alți ioni mobili, în special sisteme pe bază de ioni Na^+ , pentru a înlocui/completa electroliții pe bază de ioni Li^+ . Această alternativă se datorează în esență, disponibilității uriașe a sodiului în natură și costului scăzut al acestuia. Tocmai datorită distribuției abundente și costului redus, celulele și sistemele electrochimice care folosesc elementu chimic/ionul de sodiu sunt considerate a fi mai competitive decât dispozitivele pe bază de ioni de litiu, în special în domeniul aplicațiilor staționare de energie.

În căutarea unor noi materiale conducătoare pe bază de ioni de sodiu, care să fie utilizate în special în baterii, clasa de materiale NASICON este de mare interes, datorită diversității compoziționale și conductivității ionice ridicate.

Structura cristalină a compușilor NASICON este reprezentată de o rețea covalentă formată din octaedre ZrO_6 și tetraedre PO_4/SiO_4 care au colțuri comune. Ionii de sodiu sunt localizați în



două tipuri de poziții interstițiale și se deplasează printre site-uri și, prin urmare, conductivitatea electrică a NASICON, depinde de compoziția sa, de gradul de ocupare a site-ului și de conținutul de oxigen din jur. Conductivitatea scade pentru $x < 2$ sau când tot Si este înlocuit cu P în rețeaua cristalină (și invers) și poate fi crescut prin adăugarea unor alți compuși [1].

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) are cea mai mare conductivitate ionică $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) pentru $x = 2$ și corespunde unei structuri monoclinice. NZSP a fost considerat un electrolit în stare solidă foarte promițător, care poate fi utilizat în membrane pentru aplicații stationare de energie. Cu toate acestea, pentru a obține o performanță electrochimică bună a membranelor de sodiu în stare solidă, atât conductivitatea ionică, cât și reducerea rezistenței NZSP trebuie îmbunătățite.

Materialele NASICON constituie o clasă de compuși 3D izomorfi structural, cu conductivitate ionică ridicată, care este comparabilă cu cea a unui lichid electrolitic la temperaturi ridicate. Pot fi preparate sub formă de ceramice monocristal/policristaline, filme subțiri sau sub formă de sticlă. Membranele ceramice de tip NASICON sunt utilizate în special ca electrolit solid într-o baterie cu ioni de sodiu (prezintă conductivitate ionică ridicată), în instrumente de precizie (prezintă un coeficient de dilatare termică scăzut $< 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), în detectarea gazelor CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3 și H_2S (conductivitatea lor electrică este sensibilă la aceste molecule), în diverse procese de cataliză, în immobilizarea deșeurilor radioactive și îndepărtarea sodiului din apă [1].

Cu o structură de rețea cristalină caracterizată pentru prima dată în anii 1970, materialul NASICON pe bază de sodiu oferă actualmente un interes deosebit ca și material conductor ionic, în special ca electrolit în bateriile în flux cu apă de mare, datorită conductivității ionice excepționale, fiind la aceeași scară cu lichidul electrolitic. Deoarece ionii de sodiu din rețeaua cristalină se deplasează între pozițiile interstițiale prin blocaje specifice, conductivitatea generală depinde puternic de compoziția NASICON.

În afară de aplicațiile menționate, se remarcă un interes recent crescut pentru aplicațiile de stocare a energiei, ca răspuns la preocupările energetice și de mediu, care sunt tot mai mari la nivel internațional și se datorează schimbărilor climatice determinate de emisiile de gaze cu efect de seră. În acest context este necesară folosirea de surse de energie curată și regenerabilă ca înlocuitor pentru combustibilii fosili. Deoarece majoritatea surselor de energie suferă de probleme de intermitență se recomandă dezvoltarea de soluții rentabile de stocare a energiei



pentru a echilibra cererea și furnizarea de energie, subliniind astfel importanța sistemelor fiabile [2]. Sistemele actuale de baterii se bazează pe cele care utilizează tehnologia litiu-ion, deși litiul este limitat ca resursă naturală și are un cost ridicat, din aceste motive fiind recomandată reconsiderarea și dezvoltarea de sisteme cu schimb ionic ca posibili înlocuitori. Un candidat promițător îl constituie bateriile Na-ion, ce sporesc importanța NASICON ca electrolit schimbător de ioni pe bază de sodiu [3, 4].

Cel mai recent progres în cercetare îl constituie utilizarea NASICON ca electrolit solid în bateriile cu flux de apă de mare, ținând cont că acest concept are un mare potențial în domeniul stocării și conversiei energiei, iar componenta electrolitică (apa de mare) poate fi furnizată în volume scalabile aproape fără limită.

Provocarea principală apare în selectarea între multiplele metode dezvoltate pentru sinteza de NASICON, metode care variază de la reacția convențională în stare solidă (SSR) la metodele Sol-gel Pechini, și la depunerea cu laser și plasmă [5]. În general, optimizarea proprietăților electrice s-a realizat fie prin controlul compoziției elementare (de ex., conținutul de sodiu) sau prin optimizarea dimensiunii cristalitelor în rețeaua cristalină [6].

Invenția **WO 2014/052439 A1** prezintă mai multe materiale de tip NASICON în care ionul metallic este sodiul. Materialele NASICON au fost dopate cu diferiți atomi (situri octaedrice) având raze ionice diferite. S-a descoperit că un dopant trivalent cu rază ionică mai mică poate crește conductivitatea electrolitului solid. Invenția furnizează un electrolit solid cu formula (I): $\text{Na}_{3+x}\text{M Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ (I) în care în M este un ion metallic selectat din grupul: Al, Fe, Sb, Yb, Dy + sau Er + și x este între 0.01 și 3 [7]. Metoda de producere a electrolitului solid cuprinde: (a) măcinarea cu bile a Na_2CO_3 , SiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{-PO}_4$, o sursă de zirconiu și un dopant pentru a produce o pulbere măcinată; (b) calcinarea pulberii pentru a produce o pulbere calcinată; (c) sinterizarea pulberii calcinate pentru a produce un electrolit solid. Sursa de zirconiu pentru electrolitul solid poate fi ZrO_2 . Dopantul pentru electrolitul solid a fost: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 sau Dy_2O_3 .

Materiile prime au fost amestecate în proporții stoichiometrice și măcinate cu bile (timp de măcinare 24 de ore) în etanol. După uscare la 100 °C, materialul a fost calcinat timp de 8 ore la temperaturi cuprinse între 900 și 1200°C. Pulberea calcinată a fost din nou măcinată (24 ore) apoi uscată la 100 °C. Pulberea obținută a fost presată uniaxial într-un pelet, cu o presiune de 200



MPa, într-o matriță de oțel cu diametrul de 8 mm și a fost sinterizat timp de 16 ore la temperaturi cuprinse între 900 și 1400 °C. Principalele dezavantaje ale acestei metode îl constituie timpul mare de măcinare, precum și presiunea ridicată la care se realizează matrițarea, precum și adăugarea de elemente dopante, care îngreunează fazele tehnologice ale procedurii de preparare NASICON.

Conductivitățile electrice ale $\text{Na}_4\text{ZrAlSi}_2\text{PO}_{12}$ au fost 4.58×10^{-6} și 1.37×10^{-4} S/cm la 25 și, respectiv, 300 °C, în timp ce conductivitățile ionice ale aceleiași probe au fost 1.9×10^{-3} și 1.82×10^{-1} S/cm la 25 și respectiv, 300 °C [7]. Valorile determinate pentru conductivitate prin metoda spectroscopiei de impedanță a fost atribuită ionilor Na^+ și nu conductivității electrice.

În plus, conductivitatea crește semnificativ odată cu scăderea razei de dopant. Datorită schimbării temperaturii de tranziție, dependența conductivității de raza dopantului este mai puternică la temperaturi mai scăzute, producând o pantă mai abruptă. Prin urmare, $\text{Na}_4\text{ZrAlSi}_2\text{PO}_{12}$ cu cea mai mică rază atomică dopantă prezintă o conductivitate îmbunătățită la toate temperaturile, de 10-100 de ori, în comparație cu NASICON convențional ($\text{Na}_3\text{Zr}_{1.94}\text{Y}_{0.06}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) (de exemplu, 1.88×10^{-2} vs 1.1×10^{-4} S/cm la 100°C) [7].

Prin urmare, conductivitatea Na^+ superioară a NASICON dopat cu Al ar putea fi atribuită unui efect sinergic atât a schimbării temperaturii de tranziție, cât și al transportului îmbunătățit de Na^+ împreună cu o creștere a densității purtătorului de sarcină. Într-adevăr, faptul că Zr se potrivește ca dopant este surprinzător, având în vedere că Zr este tetravalent, în timp ce dopanții sunt toți trivalenți. Aceste rezultate implică faptul că dopantul octaedric al site-ului din structura NASICON joacă un rol important, atât în determinarea temperaturii de tranziție de fază, cât și în controlul mecanismului de transport Na^+ , adaptând astfel și modificând conductivitatea Na^+ .

Materialul ceramic obținut conform **US 2010/0331170A1** pleacă de la formula $\text{Me}_{1+x+y-z}\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{IV}}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-z/2}$, unde Me este: Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ ; $2.0 < x < 2.4$; $0.0 < y < 1.0$; $0.05 < z < 0.9$; M^{III} este: Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} , iar M^{IV} este: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . În această invenție, metoda de realizare a electrolitului solid NASICON a fost metoda reacției în stare solidă la temperatură ridicată. Materiile prime au fost amestecate cu metanol, iar amestecul a fost uscat la 60°C pentru a se evapora solventul. Pudra uscată a fost calcinată la temperaturi cuprinse între 800 și 1200°C. Pulberea calcinată a fost măcinată cu o moară vibratoare. Pulberea obținută a fost



presată uniaxial într-un pelet, ce a fost sinterizat la temperaturi cuprinse între 925 și 1300°C. Conform acestei invenții, conductivitatea $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ la 40°C este 2.98×10^{-4} S/cm [8]. Principalul dezavantaj al acestei metode îl constituie utilizarea unui solvent extrem de toxic, metanolul.

Invenția **CN201610045308.7A** furnizează o metodă de preparare a electroliților solizi de sodiu cu structură NASICON. Formula chimică generală a electroliților solizi cu structură NASICON, preparată în prezenta invenției este $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0.4 < x < 2.8$). Prin metoda folosită, autorii revendică îmbunătățirea conductivității ionice prin optimizarea densității materialului. Etapele de preparare a electroliților solizi de sodiu cu structură NASICON: (1) s-a obținut un amestec format din Na_2CO_3 , ZrO_2 , SiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ în raport molar (1.4 – 1.6) : 2 : (1.8 – 2.2) : (0.8 – 1.2), apoi s-a adăugat etanol (15% din greutatea bilelor de măcinare); s-a utilizat o viteză de rotație de 80 ~ 200 rotații/min, timp de 20 - 90 min, calcinare între 1000 - 1200 °C, timp de 8 - 16 ore; (2) în prima pulbere de sinterizare obținută la etapa (1) s-a adăugat etanol, iar viteza de rotație la măcinarea secundară a fost de 80 - 200 rotații/min, timp de 8 - 30 ore, după aceea materialele uscate s-au presat în formă predeterminată sub presare la rece, timp de 5 - 20 de minute; (3) sinterizarea timp de 8 - 24 de ore cu obținerea $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, în care structura electroliților solizi de sodiu din NASICON este $0.4 < x < 2.8$. În pasul descris (2), presiunea presării izostatice la rece este de 100 - 300MPa. În etapa descrisă (3), temperatura de sinterizare dublă este de 1200 - 1350°C. Invenția menționează ca avantaj principal faptul că, după sinterizarea în două etape și presare la rece, electrolitul solid cu structură NASICON este mai fin, iar conductivitatea ionică este mai mare, ea poate ajunge la $1.3 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$, ceea ce înseamnă o îmbunătățire semnificativă în comparație cu metoda convențională [9]. Principalul dezavantaj al acestei metode îl constituie timpul mare pentru etapa de macinare secundară.

Principalele dezavantaje ale metodelor menționate le constituie etapele de preparare implicate, ce includ multiple activități de operare, în special timp mare de măcinare, utilizarea de reactivi toxici, precum și echipamentele sofisticate, făcând ca metodele să fie neatractive pentru a fi transpuse la scară largă de producție. Dezavantajul principal este dat de condițiile de reacție (în special, timpul de operare).



Materialul NASICON cu formula chimică $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ a fost sintetizat conform protocolului SSR convențional [5, 10], dar prezenta invenție ia în considerare faptul că unii parametrii secundari de proces ai protocolului de sinteză, care sunt adesea ignorați în literatura de specialitate disponibilă, au totuși efecte drastice asupra proprietăților investigate, cum ar fi presiunea aplicată pentru compactarea pulberilor sintetizate sub formă de pelete - un proces cheie atât pentru laborator, cât și pentru prepararea la scară industrială a electroliților solizi NASICON, precum și granulația reactanților inițiali.

Scopul invenției

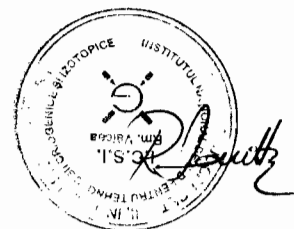
Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu au fost preparate materiale compozite NASICON sub forma de pulbere, pornind de la oxid de siliciu, oxid de zirconiu, precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu, iar în final au fost obținute membrane ceramice. Procedeu constă într-o metodă de sinteză chimică în stare solidă (solide state reaction – SSR) la temperaturi înalte, în două etape de sinterizare și o etapă de presarea izostatică la rece.

Elementele de noutate științifică derivă din utilizarea metodei SSR convenționale pentru sinteza sistemului clasic $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, păstrând în linii mari protocolul SSR cât se poate de simplu, fără substituții sau completări ori dopări cu alte elemente, dar optimizând câteva condiții de lucru: optimizarea presiunii aplicate pentru compactarea pulberilor, concomitent cu micșorarea timpului de măcinare a reactanților și a timpului de sinterizare a peletelor, toate cu scopul de îmbunătățire a conductivității ionice a membranelor NASICON finale.

Precursorii sintezei SSR au fost: Na_2CO_3 (98%, granule de 0.5 mm, Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, SUA), SiO_2 (granule de 0.2 până la 0.7 mm, Umicore, Belgia), ZrO_2 (99%, dimensiunea medie a particulei de 5 μm , MilliporeSigma (Burlington, SUA)|Sigma Aldrich (St. Louis, SUA, Merck (Kenilworth, SUA)) și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (granulație 0.5 mm, Scharlab, Spania) în raport molar de 1.5:2:2:1 (corespunzător cu raportul stoichiometric de 3:2:2:1 în termeni de Na:Si:Zr:P).

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare membrane ceramice tip NASICON cu conductivitate ionică ridicată.

Procedeu de sinteză conform prezentei invenții include o metodologie de lucru simplă, ce utilizează sinteza în două etape de sinterizare și presarea izostatică la rece, iar această cale de sinteză prezintă un mare potențial, acela de a obține un material cu conductivitate ionică ridicată.



Astfel, pornind de la un amestec de oxizi de siliciu și de zirconiu, un precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu, printr-un procedeu special conceput de sinteză chimică în stare solidă, se obține un material electrolitic, pe bază de sodiu (NASICON), cu o conductivitate ionică ridicată, material care poate fi utilizat în diverse dispozitive electrochimice.

Conform prezentei invenții, procedeu de preparare a membranelor ceramice NASICON este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul întregului proces, procedeu e economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și relativ ieftine.

Precursorii au fost amestecați cu etanol (96%, calitate reactiv de laborator, MilliporeSigma|Sigma-Aldrich|Merck, SUA) pentru a prepara o suspensie pentru măcinarea umedă în morile planetare cu bile. Măcinarea umedă mărește suprafața specifică a pulberii dure aglomerate. Măcinarea a fost efectuată în trei pași consecutivi de 3 ore fiecare la 300 rpm, folosind succesiv bile de zirconiu cu sarcina recomandată și diametre de 10, 5 și 3 mm. Pulberile separate au fost uscate la 80°C, preîncălzite la 600°C timp de 3 ore pentru a elimina volatilele și apoi au fost calcinate la 1100°C timp de 4 ore în curent de azot într-un cuptor tubular. Aceasta a fost urmată de o etapă finală de măcinare umedă la 500 rpm timp de 3 ore folosind bile de zirconiu de 3 mm și o etapă de uscare la 80°C. Pulberile fine colectate au fost presate sub formă de pelete prin presare izostatică la rece (temperatura camerei) timp de 5 minute folosind o presă hidrolică convențională pentru a forma pelete circulare de ~16 mm diametru și ~1.4 mm grosime. S-a aplicat o forță de presare într-un domeniu variabil; au fost aplicate diferite niveluri pentru a măsura răspunsul materialului, cu evaluarea parametrilor de stabilitate mecanică și densitate. Peletele fabricate au fost sinterizate la diferite temperaturi timp de 10 ore, la viteza de încălzire de 5°C min⁻¹ în azot. În final au fost obținute membrane NASICON cu conductivitate ionică ridicată.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că, se dezvoltă un procedeu de preparare a materialelor ceramice, ce derivă din utilizarea metodei SSR convenționale, păstrând în linii mari protocolul de sinteză a sistemului clasic Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ cât se poate de simplu, fără dopări cu alte elemente, dar modificând câteva condiții de lucru: introducerea unei proceduri riguroase de măcinare cu bile pentru a reduce și omogeniza treptat



dimensiunile particulelor din materiile prime initiale, ceea ce are ca efect reducerea timpului de măcinare a reactanților și a timpului de sinterizare a peletelor, precum și a presiunii aplicate pentru compactarea pulberilor, toate cu scopul de îmbunătățire a conductivității ionice a membranelor NASICON finale.

Descrierea detaliată a invenției

Materialul nanocompozit NASICON pulbere, conform invenției, constă în aceea că se obține pornind de la un amestec de oxid de siliciu, oxid de zirconiu, precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu. Prepararea membranelor NASICON este o cale de sinteză în stare solidă la temperatură ridicată, cu costuri reduse, printr-un procedeu descris în Figura 1 și prezentat continuare.

1) Măcinare umedă cu alcool etilic în moara cu bile

Reactivii: $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ s-au amestecat în raport molar 1.5:2:2:1. Amestecul obținut s-a măcinat în moara cu bile timp de 4h la 300 rpm folosind bile de ZrO_2 de 10 mm, 5 mm și 3 mm.

2) Uscare

Amestecul obținut după măcinare s-a uscat în etuva la 80°C.

3) Presinterizare

Proba uscată s-a încălzit în cuptor la 600°C timp de 4h și după aceea s-a calcinat la 1100°C timp de 4h într-un cuptor tubular.

4) Măcinare umedă cu alcool etilic în moara cu bile

Amestecul obținut s-a mojarat și s-a sitat, după care s-a mixat în moară, cu bile de ZrO_2 de 3 mm, cu adăugare de alcool etilic, timp de 3h la 500 rpm.

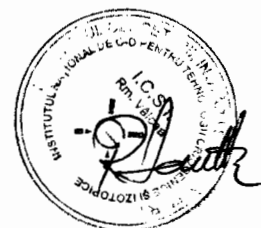
5) Uscare

Proba obținută s-a uscat în etuva la 80°C.

6) Matrițare

Proba uscată s-a mojarat, s-a sitat și s-a matrițat sub niveluri de presiune diferite (1500, 2000, 2500, 3000, 3500 KgF) la temperatura camerei, timp de 5 minute.

7) Sinterizare



Peletele de NASICON obținute au fost sinterizate în cuptor în curent de azot la diferite temperaturi 1100, 1150, 1175, 1200°C, timp de 10h.

Măcinarea cu bile a fost efectuată într-o moară planetară cu bile (PM 200, dimensiunea de măcinare <0,1 μm (coloidală), Retsch, Germania), folosind suporturi din zirconiu cu capacități volumetrice corespunzătoare și bile din zirconiu cu diametre de 10, 5 și 3 mm; încărcarea cu bile a fost selectată pentru putere maximă pe baza masei probei și a tehnicii aplicate (măcinare umedă vs. uscată).

Materialele astfel preparate sunt stabile din punct de vedere mecanic și au fost caracterizate printr-o serie de tehnici spectroscopice și de suprafață.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip membrană ceramică NASICON preparat conform invenției (în următoarele condiții: temperatura de calcinare 1100°C, temperatura de sinterizare 1150°C, forța de presare 3000 KgF) în legătură cu Fig.2 - Fig.7 ce reprezintă:

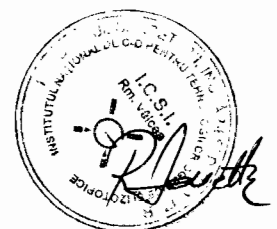
-Figura 2 prezintă analiza DLS referitoare la distribuția mărimii particulelor (și cumulativă) pentru: (i) pulberea NASICON obținută după etapa 2) conform procedurii descris anterior, adică după măcinare, și (ii) NASICON obținut după tratare termică.

-Figura 3 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) și distribuția mărimii porilor obținută prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH), cu referire la materialul membrana NASICON preparat conform prezentei invenții.

-Figura 4 prezintă modelele 3D ale structurii cristaline a NASICON, ce include: octaedre de ZrO_6 și tetraedre $(P/Si)O_4$, atomi de oxigen și canalele de conducție prin structură, ioni de sodiu în interiorul canalelor

-Figura 5 prezintă spectrele XRD ale cu referire la materialul membrană NASICON preparat conform prezentei invenții (în condițiile precizate mai sus), cu identificarea indicilor Miller corespunzători

-Figura 6 prezintă componentele reale și imaginare ale conductivității măsurate în domeniul de bandă largă de la 10^{-1} la 10^7 Hz, și prezentate pentru 3 valori de temperatură (25°C, 100°C și -100°C), cu referire la materialul membrană NASICON preparat conform prezentei invenții.



-Figura 7 prezintă reprezentarea 2D a parametrilor componente reale σ' a conductivității scanată pe intervalul de frecvență de la 10^{-1} până la 10^7 Hz, pentru temperaturi cuprinse între 200°C și -100°C .

-Figura 8 prezintă fitarea parametrilor pentru valorile de frecvență conform legii de putere Jonscher, transpusă la aceeași scară de temperatură, arătând (a) conductivitate electrică dc, σ_{dc} , cu energia de activare corespunzătoare; (b) coeficientul de conductivitate ca, A; (c) exponent de frecvență al ionilor mobili, n; și (d) frecvența de tranziție, ω_p .

-Figura 9 prezintă: (i) diagramele Arrhenius ale componente reale a conductivității σ' în funcție de temperatură la diferite frecvențe; (ii) intervalul de temperatură din vecinătatea RT, cu conductivitățile precizate la frecvența de scanare corespunzătoare.

Distribuția dimensiunilor particulelor pentru pulberile și peletele de NASICON, au fost măsurate utilizând un analizor de mărime a particulelor cu împrăștiere duală a luminii Nano DS (CILAS, Franța), în modul de împrăștiere statică a luminii (SLS) pentru a se conforma cu dimensiunea estimată a particulelor micronice a fazelor NASICON și în modul dinamic (DLS) pentru detectarea de particule submicronice.

Analizele suprafeței și microporozității au fost efectuate cu un analizor Autosorb iQ (Quantachrome, SUA). Probele au fost degazate înainte de analiză la 115°C timp de 4 până la 6 ore; izotermele de adsorbție-desorbție a azotului au fost obținute la temperatura de 77 K. Suprafețele specifice au fost calculate conform Brunauer–Ecuția Emmett–Teller (BET) folosind criteriul de liniaritate în intervalul de la 0.1 la 0.3 (P/P_0); ecuația Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a fost utilizată pentru a caracteriza dimensiunea mărimii porilor.

Măsurătorile de difracție de raze X (XRD) au fost efectuate pe un difractometru de raze X MiniFlex600 (Rigaku, Japonia) echipat cu o sursă de raze X CuK α (λ de 1,541838 Å). Scanările au fost efectuate în intervalul 10° - 60° , cu rezoluție înaltă folosind un monocromator pentru a suprima fluorescența de fond. Parametrii rețelei cristalografice au fost indexate conform cardurilor COD 1529809 și 1530657 pentru NASICON (PDF 01-084-1190 și 00-035-0412), precum și COD 5000038 pentru zirconiu (PDF 01-070-2491).

Măsurătorile de conductivitate ionică și impedanță electrochimică au fost efectuate pe un sistem de măsurare modular Alpha A (NOVOCONTROL, Germania), echipat cu un controler de



temperatură. Scanările au fost efectuate pe intervalul de frecvență de la 0.1 Hz la 10 MHz și un interval de temperatură de la 173 K la 393 K sub azot. Înainte de măsurare, peletele NASICON au fost uscate la 120 °C timp de 2 ore sub azot pentru a îndepărta umezeala și urmele de solvenți, apoi s-a aplicat o acoperire pe baza de argint pentru a asigura un contact bun al electrozilor

Pornind de la macro-precursorii inițiali (5 μm pentru ZrO₂ și 200 până la 500 μm pentru SiO₂), se obține un grad semnificativ mai fin de particule prin aplicarea unei proceduri riguroase și foarte energice de măcinare cu bile, pentru a reduce și omogeniza treptat dimensiunile particulelor. După ce se încheie măcinarea cu bile, amestecul precursor prezintă o dimensiune medie a particulelor în intervalul micrometric mic (~1,7 μm), care se păstrează după sinterizarea cu particule de diametre mai mari (< 5 μm) datorită agregării induse termic - aceasta din urmă este evidentă și în frecvențele numerice ale distribuțiilor cumulative, care se deplasează către diametrele mai mari după tratarea termică (Figura 2). Particulele submicronice (≥ 480 nm) care apar după tratamentul termic provin cel mai probabil din descompunerea termică a fazelor mai volatile ale constituenților precursori (punctul de topire al NH₄H₂PO₄ la 190°C). Tabelul 1 prezintă valorile statistice pentru distribuțiile dimensiunilor particulelor corespunzătoare pulberii amestecului de precursori netratat termic și pulberilor NASICON sinterizate, obținute prin măsurători Dynamic Light Scattering (DLS). Dmode și Daverage corespund modului și, respectiv, diametrului hidrodinamic mediu al distribuțiilor; marimea DA semnifică valoarea diametrului corespunzător curbei cumulate la A%, de ex. D50 corespunde medianei; PI indicele de polidispersitate, unde $PI = (D90 - D10)/D50$; și RMS valoarea pătratică medie. Analiza relevă că pulberile NASICON sinterizate sunt polidisperse (PI >>70%) în comparație cu materialul netratat termic monodispers, în timp ce ambele distribuții sunt monomodale. Polidispersitatea apare ca o consecință a agregării induse termic la temperaturile ridicate de sinterizare.

Analiza chimică cantitativă este prezentată în Tabelul 2.

Analizele suprafeței și microporozității probelor NASICON au fost efectuate prin analiza BET și, respectiv, BJH iar rezultatele sunt prezentate în Figura 3. Analiza BET se bazează pe adsorbția fizică neselectivă și reversibilă între moleculele de azot gaz și suprafața expusă a materialului poros NASICON la temperatura azotului lichid. Izotermele de adsorbție și desorbție prezintă o buclă de histeresis, sugerând dominanța structurii preponderent mezoporoasă;



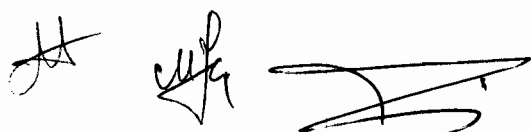
suprapunerea lor sugerează un comportament relativ slab al porozității și este încadrată în domeniul izotermelor de tip IV. Acest tip se referă la fenomenul de condensare a gazului în porii capilari mici ai materialului solid la presiuni sub punctele lor de saturație (condensarea capilară), indicând dominația porilor cu lungime finită; histerezisul apare din cauza diferenței de geometrie a interfeței dintre adsorbție și desorbție. Analiza texturală BJH este prezentată în Tabelul 2.

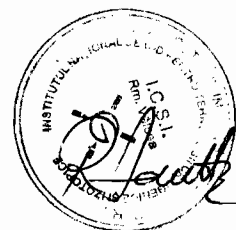
Investigațiile de difracție cu raze X (XRD) evidențiază vârfurile principale ale NASICON preparat conform prezentei invenții, și demonstrează cristalinitatea sa ridicată (cu urme neglijabile de contaminare după etapa de sinterizare). Spectrele XRD obținute respectă compoziția NASICON monoclinic corespunzător formulei $\text{Na}_{3.17}\text{Zr}_{1.93}(\text{SiO}_4)_{1.91}(\text{PO}_4)_{1.09}$ care este apropiată de raportul stoichiometric definit de amestecul de precursori, conform cardului Crystallographic Open Database cu COD ID: 1530660 (Grup spațial: C2/c; Volumul celulei: 1085.08 Å³; Parametrii celulei: $a=15.6451$ Å, $b=9.0491$ Å, $c=9.2151$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=123.724^\circ$, $\gamma=90^\circ$). Calculele de rafinare Rietveld au reevaluat parametrii rețelei cristaline ca: Volumul celulei: 1081.76 Å³; Parametrii celulei: $a=15.6349$ Å, $b=9.0431$ Å, $c=9.2083$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=123.810^\circ$, $\gamma=90^\circ$; cu o densitate calculată de 3.2984 g cm⁻³ și un coeficient de absorbție în masă de 61.8543. Parametrii varfurilor XRD sunt prezentați în Tabelul 3.

Investigațiile asupra microstructurii NASICON se bazează pe câteva considerații specifice structurii sale cristaline: $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ este un aliaj interstițial de $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ și $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ aranjat într-un cadru 3D și format din tetraedre de (Si/P)O₄ având în colțuri octaedre de ZrO₆.

Microstructura NASICON este ilustrată în Figura 4. Rețeaua sa se conformează unei faze monoclinice C2/c la temperatura camerei, trecând la R3c romboedric la temperaturi peste 160°C. Ambele structuri de fază prezintă patru site-uri de Na (monoclinic: 1 Na₁, 2 Na₂, 1 Na₃; romboedric 1 Na₁, 3 Na₂). În faza monoclinică sunt ocupate atât site-urile Na₁, cât și Na₂, în timp ce în faza romboedrică doar site-urile Na₁ sunt ocupate complet. Mecanismul de conducere ionică constă în ioni Na⁺ care migrează de la Na₁ la Na₂ sau la Na₃ și în sens invers prin canalele formate de atomii de oxigen în rețeaua cristalină. În timpul acestei tranziții de fază, cadrul 3D ZrO₆ și (Si/P)O₄ rămâne intact, în timp ce un site Na₂ și două site-uri Na₃ se transformă în site-uri Na₂.

Conductivitatea a fost măsurată în domeniul 10⁻¹ până la 10⁷ Hz, pentru intervalul de temperatură între 200°C și -100°C și este prezentată ca și componente reale (σ') și imaginare (σ'')





in Figura 6 si 7. In Figura 6 este prezentată conductivitatea funcție de frecvență, in scară logaritmică pe ambele axe. Se disting trei regiuni clasificate in funcție de domeniul frecvenței: i) regiunea de polarizare de joasă frecvență, ii) platoul de conductivitate dc (electrică) independent de frecvență, σ_{dc} și iii) de înaltă frecvență, regiune dispersivă a frecvenței corespunzătoare conductivității ac (ionice), σ_{ac} . Probele NASICON măsurate au atins conductivități ionice de vârf la cea mai mare frecvență măsurată (10^7 Hz), variind între 0.1 și 1 mS cm⁻¹.

Conductivitatea totală, $\sigma(\omega)$ [S cm⁻¹], cuprinde suma conductivităților ac și dc, exprimată conform legii puterii Jonscher,

$$\sigma(\omega) = \sigma_{ac} + \sigma_{dc} \equiv A\omega^n + \sigma_{dc}$$

unde σ_{ac} este conductivitatea funcție de frecvență (reflectând informațiile despre mediul chimic în interiorul materialului și utilizat în analiza dinamicii ionice) și σ_{dc} conductivitatea electrică dc funcție de temperatură; ω este frecvența unghiulară [rad s⁻¹], f [Hz] fiind frecvența ca; A și n sunt: coeficient semiempiric funcție de temperatură și, respectiv, exponentul de frecvență al ionilor mobili. Exponentul de frecvență n reflectă gradul de conexiune al căilor de salt ionic pe distanță lungă. Parametrii σ_{dc} , A și n au fost extrași din datele de frecvență, după convertirea în format de frecvență unghiulară. Frecvența de încrucișare ω_p [rad s⁻¹] marchează trecerea de la conductivitatea dc la ac (Figura 8).

Energia de activare E_a asociată cu transportul ionic poate fi evaluată din variația conductivității dc exprimată prin ecuația empirică Arrhenius,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$$

unde σ_0 [S cm⁻¹] este factorul pre-exponențial, E_a [eV] este energia de activare pentru Na⁺ transfer de ioni, k_B este constanta Boltzmann (8.617·10⁻⁵ eV K⁻¹), iar T [K] este temperatura. Energiile de activare au fost evaluate între 330 și 350 meV. Dependența generală de temperatură este afișată ca grafice Arrhenius ale componentei reale a conductivității σ' in funcție de temperatură (Figura 9). Dependența de temperatură se manifestă ca liniaritate în regiunea de înaltă frecvență, care devine distorsionată la frecvențe inferioare din cauza dominanței polarizării. În general, conductivitatea crește odată cu temperatura, conducția la temperatură scăzută fiind asociată cu mecanismele de salt bipolar și conducția la temperatură înaltă fiind atribuită saltului polaron activat termic.

[Handwritten signatures]



Tabel 1. Distribuția dimensiunilor particulelor obținute prin DLS pentru pulberea netratată termic și după sinterizare

Etapa	<i>D_{mode}</i> [nm]	<i>D_{average}</i> [nm]	<i>D₁₀</i> [nm]	<i>D₅₀</i> [nm]	<i>D₉₀</i> [nm]	<i>CV</i> [%]	<i>PI</i> [%]	<i>RMS</i> [-]
Pulbere netratată termic	1563.8	1636.1	1262.3	1591.2	2002.4	17.5	46.5	0.00249
NASICON sinterizat	1363.2	1799.9	908.9	1635.9	2817.3	42.1	116.7	0.02643



Tabel 2. Analiza suprafață specifică (metoda BET), porozitate (metoda BJH) și analiza chimică cantitativă pentru NASICON

Proba	Suprafata specifică ¹ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volumul de pori ² $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Raza medie a porilor ² (Å)
	1.6	0.007	40.57
NASICON	Element	Compozitie masică% ³	Compozitie atomică% ³
	Oxigen (O)	36.15	63.69
	Natriu (Na)	10.72	13.14
	Siliciu (Si)	9.72	9.75
	Zirconiu (Zr)	43.41	13.41

¹Analiza efectuată prin metoda BET

²Analiza efectuată prin metoda BJH

³Analiza compozițională efectuată prin metoda EDAX

CH

cep

Z



Tabelul 3. Parametrii XRD pentru structura cristalină NASICON, preparată conform prezentei invenții

2-theta(°)	d(Å)	FWHM(°)	Size(Å)	Miller
13.841(3)	6.3930(12)	0.203(2)	412(4)	(2,0,0)
19.279(3)	4.6001(7)	0.144(13)	584(54)	(1,1,1)
19.464(5)	4.5569(12)	0.17(3)	495(85)	(2,0,-2)
19.808(2)	4.4786(5)	0.1534(16)	549(6)	(0,2,0)
23.059(4)	3.8539(7)	0.281(3)	302(4)	(3,1,0)
24.281(4)	3.6626(5)	0.099(6)	858(55)	(4,0,-2)
27.564(8)	3.2335(9)	0.22(4)	389(66)	(4,0,0)
27.800(5)	3.2065(5)	0.131(8)	651(39)	(2,2,-2)
30.590(4)	2.9202(3)	0.273(11)	315(12)	(3,1,1)
30.955(4)	2.8865(4)	0.203(17)	425(35)	(3,1,-3)
33.21(4)	2.695(3)	0.43(6)	203(27)	(2,0,2)
34.130(7)	2.6249(6)	0.209(10)	415(19)	(4,2,0)
34.490(4)	2.5984(3)	0.207(4)	419(8)	(5,1,-3)
34.90(2)	2.5688(16)	0.040(15)	2178(814)	Unknown
38.91(2)	2.3128(14)	0.67(10)	132(20)	(2,2,2)
41.35(7)	2.182(3)	0.93(13)	95(13)	(3,1,2)
41.71(2)	2.1639(12)	0.66(4)	134(9)	(6,2,-1)
44.204(1)	2.0473(7)	0.337(16)	266(12)	(1,3,-3)
44.700(1)	2.0257(6)	0.406(12)	221(7)	(7,1,-1)
46.062(9)	1.9689(4)	0.200(17)	450(38)	(2,2,-4)
46.542(7)	1.9497(3)	0.26(6)	353(77)	(6,2,0)
46.713(7)	1.9430(3)	0.12(5)	734(305)	(0,4,2)
47.049(1)	1.9299(5)	0.19(2)	468(57)	(6,2,-4)
49.45(3)	1.8415(10)	0.41(8)	224(46)	(4,4,0)
50.212(1)	1.8155(4)	0.323(12)	284(11)	(3,3,2)
50.678(1)	1.7999(4)	0.232(12)	396(21)	(2,4,-3)
52.707(1)	1.7353(4)	0.176(18)	526(52)	(5,3,1)
53.419(1)	1.7138(4)	0.30(3)	312(36)	(1,1,4)
53.729(7)	1.7047(2)	0.250(9)	372(13)	(3,5,-1)
57.50(3)	1.6016(7)	0.37(8)	256(54)	(4,4,-4)
58.198(1)	1.5839(3)	0.155(15)	613(59)	(7,1,1)
58.67(6)	1.5722(16)	0.27(8)	359(113)	(7,3,0)
59.06(3)	1.5629(7)	0.38(4)	254(29)	(5,3,-5)
59.537(1)	1.5514(4)	0.32(8)	298(72)	(5,5,-2)





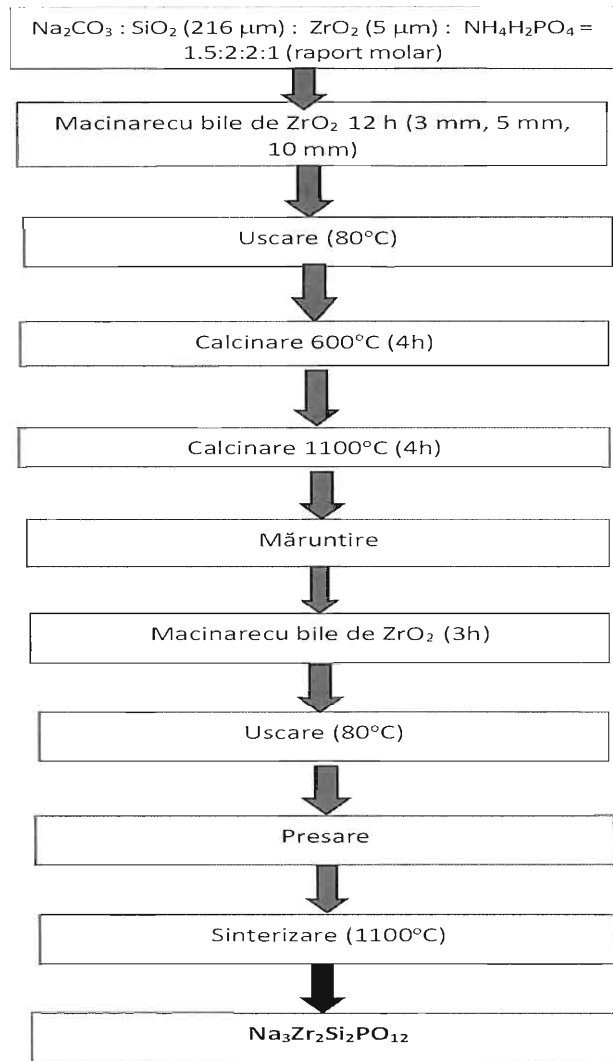


Revendicări:

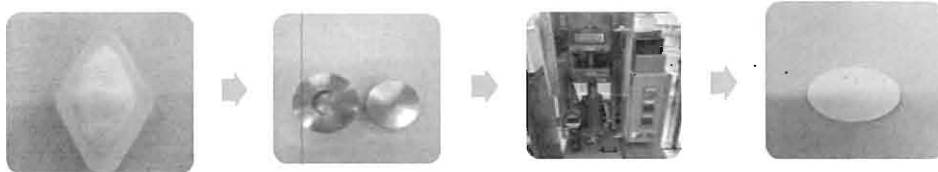
1. Un procedeu de preparare a unui material compozit – membrană ceramică, **caracterizat prin aceea că** este descris de o metodologie de lucru simplă, de sinteză chimică în stare solidă la temperaturi înalte în două etape de sinterizare și o etapă de presare izostatică la rece. Pornind de la un amestec de oxizi de siliciu și de zirconiu, un precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu, printr-un procedeu special conceput de sinteză chimică în stare solidă, se obține un material electrolic pe bază de sodiu, cu compoziția chimică aparținând materialelor membrane ceramice de tipul NASICON, care poate fi utilizat ca material conducător în diverse dispozitive electrochimice.

2. Produsul membrană ceramică NASICON, **caracterizat prin aceea că**, prezintă stabilitate chimică și mecanică, precum și o conductivitate ionică ridicată, ce poate fi utilizată ca electrolit solid în special în domeniul bateriilor.





(a)



(b)

Figura 1. (a) Metoda de obținere a materialului compozit pulbere NASICON; (b) Procedeu de preparare membrană ceramică NASICON

Handwritten signatures and initials.



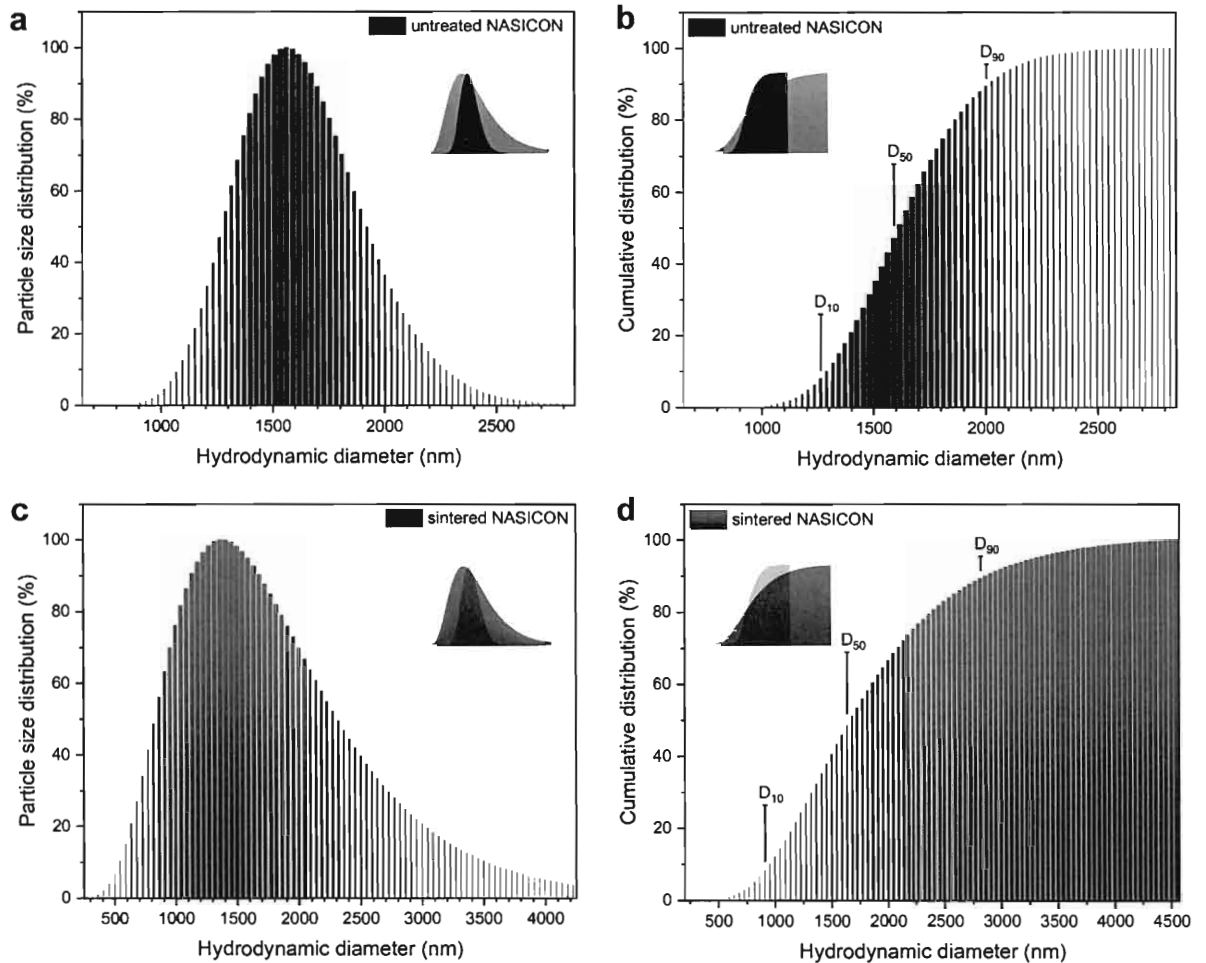


Figura 2. Rezultatele analizei DLS ale distribuțiilor mărimii particulelor (și cumulative) pentru pulberile NASICON (a, b) înainte; și (c,d) după tratare termică. Densitățile barelor din histograme corespund statisticilor numerice ale frecvenței; inserțiile afișează comparații grafice ale distribuțiilor

Handwritten signatures and marks.



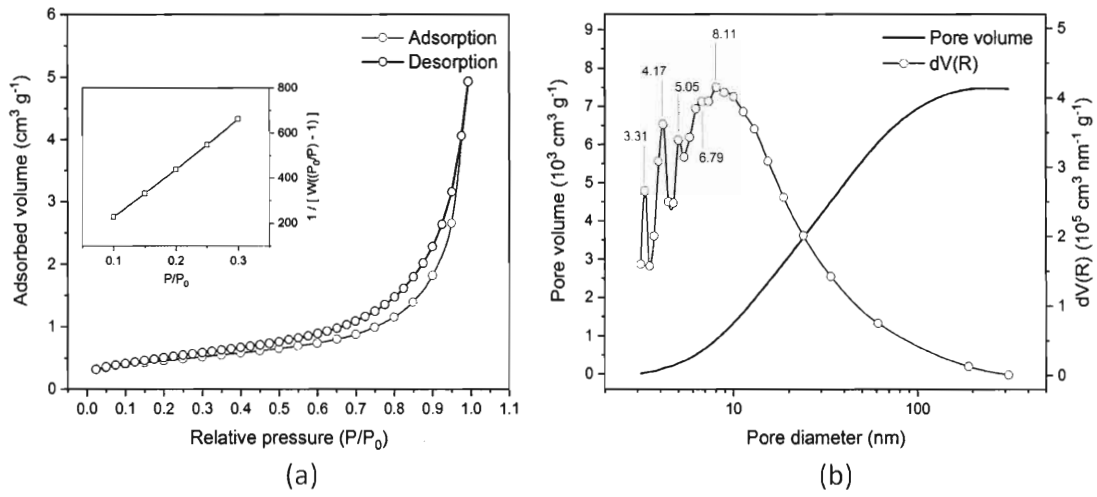


Figura 3. (a) Izoterme de adsorbție si desorbție BET, (b) distributia mărimii porilor, cu referire la materialul NASICON preparat conform prezentei invenții

Handwritten signatures and initials: *alt*, *cup*, and a stylized signature.



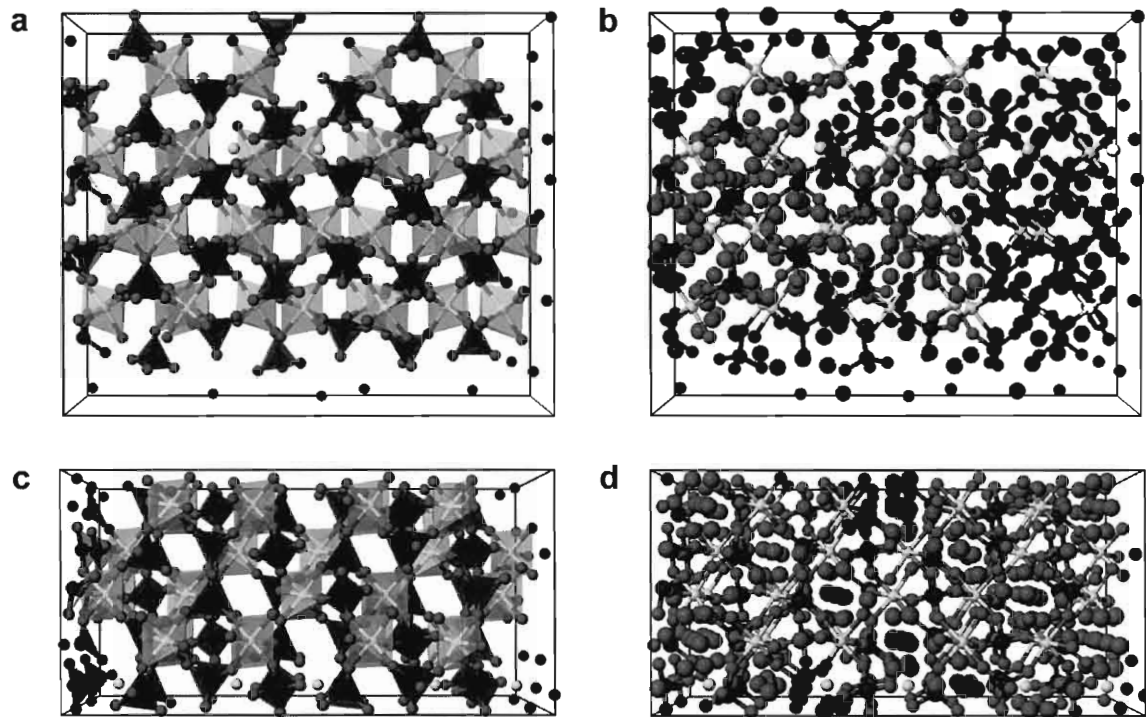


Figura 4. Modele 3D ale structurii cristaline a NASICON, afișate ca vederi de sus ale (a) octaedrelor ZrO_6 (gri deschis) și tetraedrelor $(P/Si)O_4$ (gri închis), atomilor de oxigen (sfere, gri) și canalelor de conducere libere prin structura; (b) ioni de sodiu (sfere mari, gri) în interiorul canalelor. (c) și (d) afișează vederi frontale corespunzătoare ale rețelei și, respectiv, ionii din canale.

Handwritten signatures and initials.



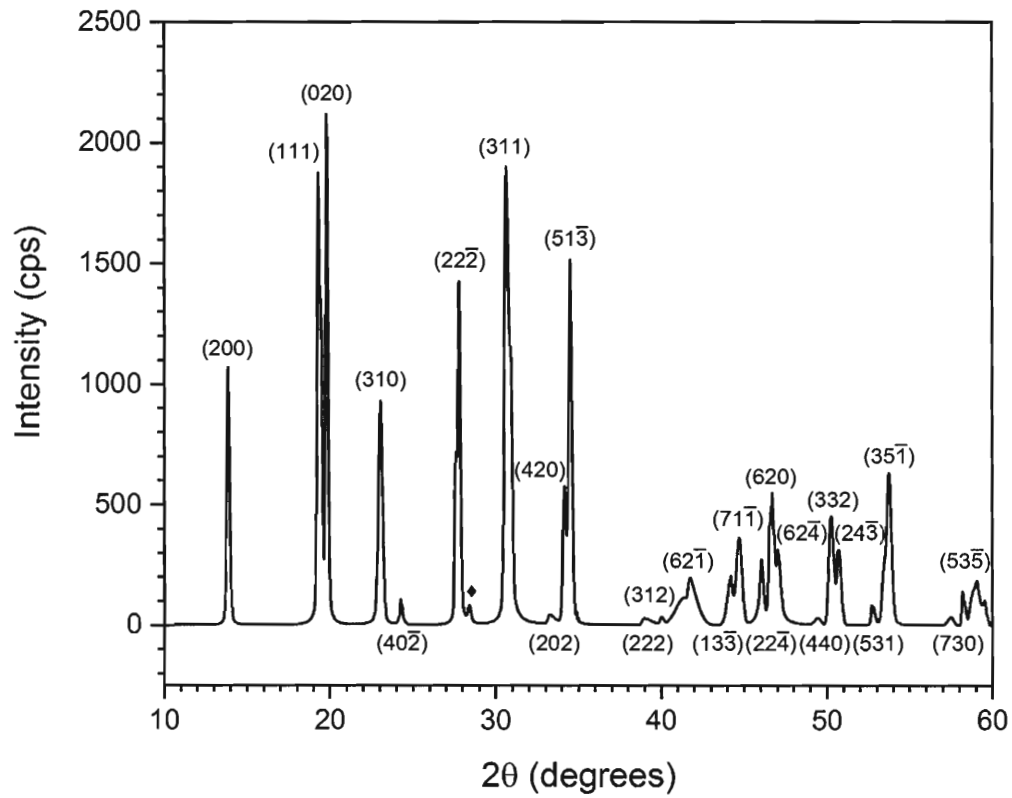


Figura 5. Spectrele XRD ale NASICON. Indicii Miller indicați desupra 2θ corespunzătoare; fazele secundare marcate cu negru ◊.

Handwritten signatures and initials.



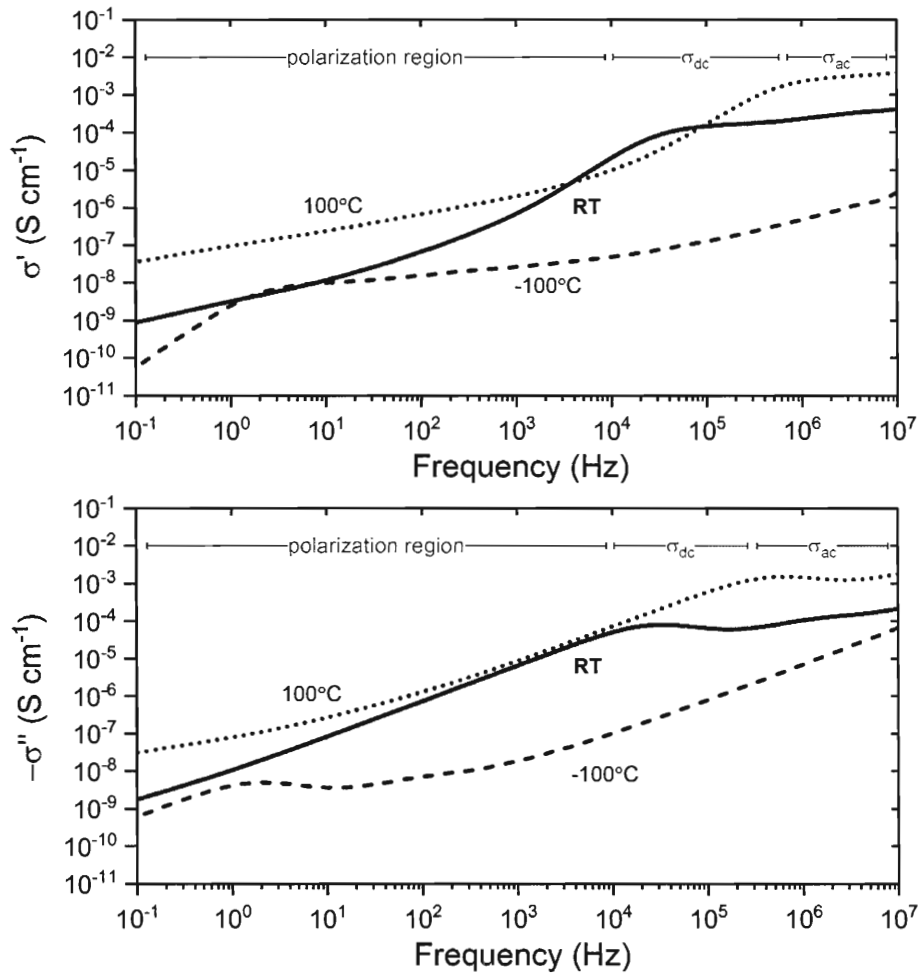


Figura 6. Componentele reale (de sus) și imaginare (de jos) ale conductivității măsurate pe spectrul de bandă largă de la 10⁻¹ la 10⁷ Hz, prezentate pentru temperatura camerei (25°C), 100°C și -100°C.

dt

10/15

[Handwritten signature]



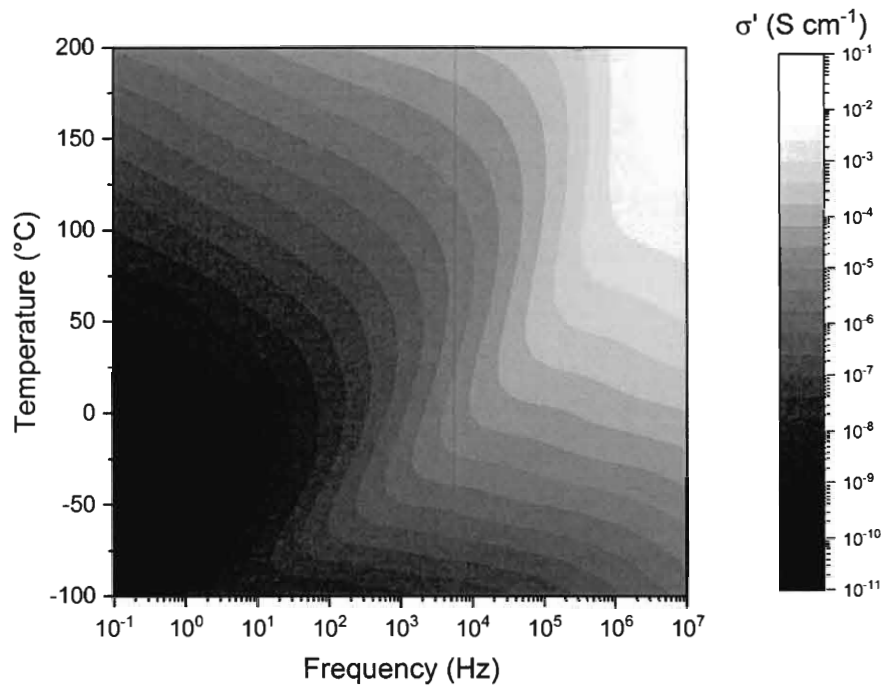


Figura 7. Reprezentarea 2D a parametrilor componente reale σ' a conductivității scanată pe un interval de frecvență de la 10⁻¹ până la 10⁷ Hz, pentru temperaturi cuprinse între 200°C și -100°C.



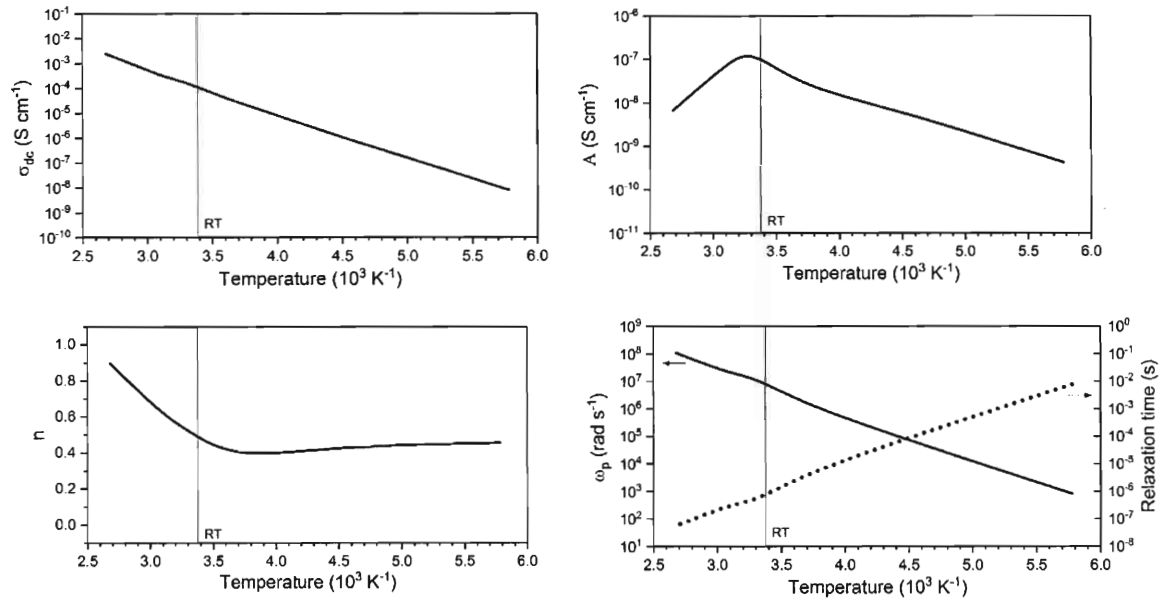


Figura 8. Fitarea parametrilor pentru valorile de frecvență conform legii de putere Jonscher, transpusă la aceeași scară de temperatură, arătând (a) conductivitate electrică dc, σ_{dc} , cu energia de activare corespunzătoare; (b) coeficientul de conductivitate ca, A ; (c) exponent de frecvență al ionilor mobili, n ; și (d) frecvența de tranziție, ω_p .

Handwritten signatures and marks at the bottom left of the page.



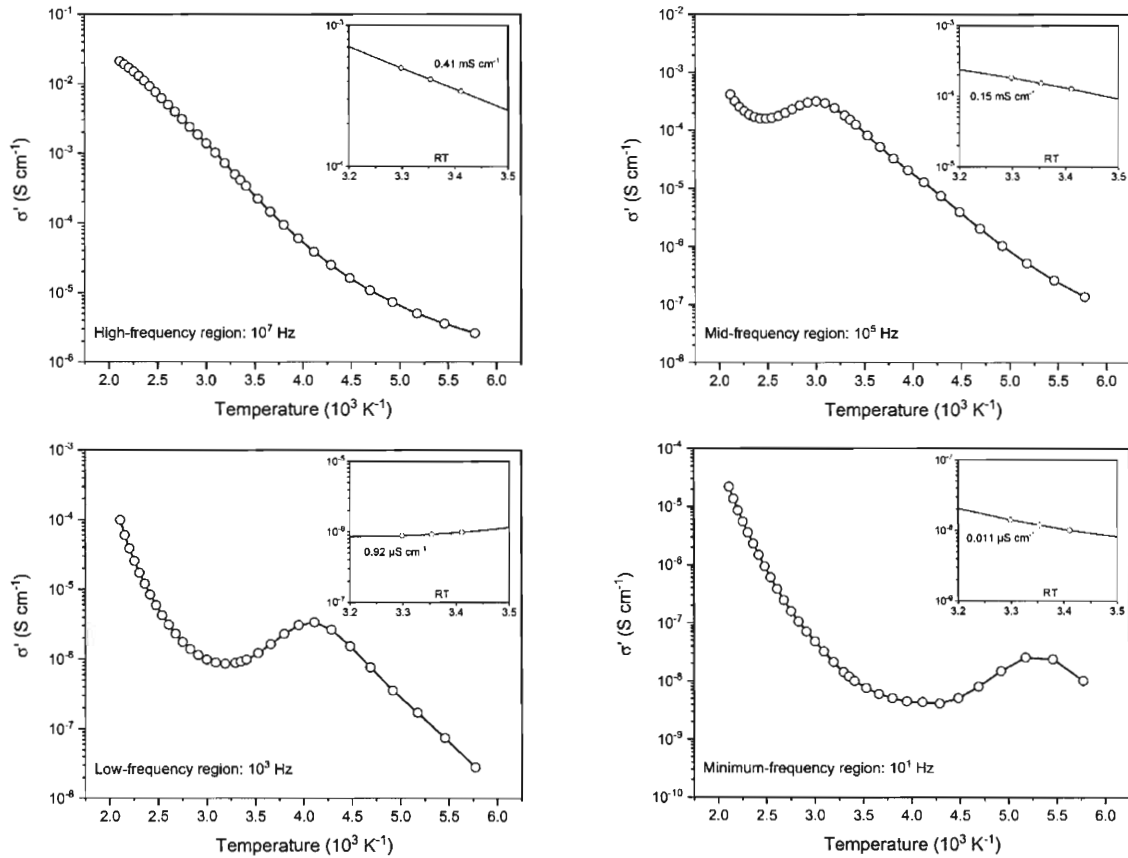


Figura 9. Diagrame Arrhenius ale componentei reale a conductivității σ' în funcție de temperatură la frecvențele de (a) 10^7 Hz; (b) 10^5 Hz; (c) 10^3 Hz; și (d) 10 Hz. Figurile inserate prezintă intervalul de temperatură din vecinătatea RT, cu conductivitățile precizate pentru RT la frecvența de scanare corespunzătoare. Dependența de temperatură se manifestă ca liniaritate în scanările cu frecvență înaltă și medie. Dependența de temperatură devine distorsionată la intervalele de frecvență joasă și minimă din cauza dominanței polarizării.

Handwritten signatures and initials.



Membrană ceramică NASICON cu conductivitate ionică ridicată și procedeu de preparare a acesteia

Descrierea invenției

Invenția se referă la obținerea de materiale compozite oxidice cu conductivitate ionică ridicată. Procedeu, conform invenției, utilizează sinteza printr-un procedeu simplu, având la bază două etape de sinterizare și formarea peletelor prin presarea izostatică la rece.

Denumirea de NASICON este un acronim pentru materialul compozit (Na) Super Ionic CONductor, care se referă, de obicei la un grup de materiale compozite solide cu formula chimică $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 < x < 3$. Materialul compozit NASICON are o conductivitate ionică ridicată și o stabilitate chimică foarte bună. Într-un sens mai larg, este folosit și pentru compuși similari, în care Na, Zr și/sau Si sunt înlocuiți cu elemente izovalente. Compușii NASICON au conductivități ionice ridicate, de ordinul a $10^{-3} - 10^{-4}$ S/cm, care rivalizează cu cele ale electroliților lichizi. Ele sunt cauzate de saltul ionilor de Na printre siturile interstițiale ale rețelei cristaline a NASICON.

Deși bateriile litiu-ion au fost dezvoltate și aplicate pe scară largă în diferite sisteme de stocare a energiei, limitarea resurselor de litiu limitează aplicațiile lor. În prezent, utilizarea litiului în tehnologia bateriilor este extinsă, dar consumul excesiv va limita cu siguranță disponibilitatea acestuia în natură. Astfel, ca alternativă, există necesitatea dezvoltării de noi electroliți bazați pe alți ioni mobili, în special sisteme pe bază de ioni Na^+ , pentru a înlocui/completa electroliții pe bază de ioni Li^+ . Această alternativă se datorează în esență, disponibilității uriașe a sodiului în natură și costului scăzut al acestuia. Tocmai datorită distribuției abundente și costului redus, celulele și sistemele electrochimice care folosesc elementu chimic/ionul de sodiu sunt considerate a fi mai competitive decât dispozitivele pe bază de ioni de litiu, în special în domeniul aplicațiilor staționare de energie.

În căutarea unor noi materiale conductoare pe bază de ioni de sodiu, care să fie utilizate în special în baterii, clasa de materiale NASICON este de mare interes, datorită diversității compoziționale și conductivității ionice ridicate.



Structura cristalină a compușilor NASICON este reprezentată de o rețea covalentă formată din octaedre ZrO_6 și tetraedre PO_4/SiO_4 care au colțuri comune. Ionii de sodiu sunt localizați în două tipuri de poziții interstițiale și se deplasează printre site-uri și, prin urmare, conductivitatea electrică a NASICON, depinde de compoziția sa, de gradul de ocupare a site-ului și de conținutul de oxigen din jur. Conductivitatea scade pentru $x < 2$ sau când tot Si este înlocuit cu P în rețeaua cristalină (și invers) și poate fi crescut prin adăugarea unor alți compuși [1].

$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NZSP) are cea mai mare conductivitate ionică $Na_{1+x}Zr_2Si_2P_{3-x}O_{12}$ ($0 < x < 3$) pentru $x = 2$ și corespunde unei structuri monoclinice. NZSP a fost considerat un electrolit în stare solidă foarte promițător, care poate fi utilizat în membrane pentru aplicații stationare de energie. Cu toate acestea, pentru a obține o performanță electrochimică bună a membranelor de sodiu în stare solidă, atât conductivitatea ionică, cât și reducerea rezistenței NZSP trebuie îmbunătățite.

Materialele NASICON constituie o clasă de compuși 3D izomorfi structural, cu conductivitate ionică ridicată, care este comparabilă cu cea a unui lichid electrolitic la temperaturi ridicate. Pot fi preparate sub formă de ceramice monocristal/policristaline, filme subțiri sau sub formă de sticlă. Membranele ceramice de tip NASICON sunt utilizate în special ca electrolit solid într-o baterie cu ioni de sodiu (prezintă conductivitate ionică ridicată), în instrumente de precizie (prezintă un coeficient de dilatare termică scăzut $< 10^{-6} K^{-1}$), în detectarea gazelor CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3 și H_2S (conductivitatea lor electrică este sensibilă la aceste molecule), în diverse procese de cataliză, în imobilizarea deșeurilor radioactive și îndepărtarea sodiului din apă [1].

Cu o structură de rețea cristalină caracterizată pentru prima dată în anii 1970, materialul NASICON pe bază de sodiu oferă actualmente un interes deosebit ca și material conductor ionic, în special ca electrolit în bateriile în flux cu apă de mare, datorită conductivității ionice excepționale, fiind la aceeași scară cu lichidul electrolitic. Deoarece ionii de sodiu din rețeaua cristalină se deplasează între pozițiile interstițiale prin blocaje specifice, conductivitatea generală depinde puternic de compoziția NASICON.

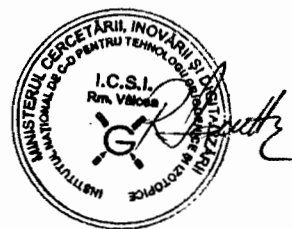


În afară de aplicațiile menționate, se remarcă un interes recent crescut pentru aplicațiile de stocare a energiei, ca răspuns la preocupările energetice și de mediu, care sunt tot mai mari la nivel internațional și se datorează schimbărilor climatice determinate de emisiile de gaze cu efect de seră. În acest context este necesară folosirea de surse de energie curată și regenerabilă ca înlocuitor pentru combustibilii fosili. Deoarece majoritatea surselor de energie suferă de probleme de intermitență se recomandă dezvoltarea de soluții rentabile de stocare a energiei pentru a echilibra cererea și furnizarea de energie, subliniind astfel importanța sistemelor fiabile [2]. Sistemele actuale de baterii se bazează pe cele care utilizează tehnologia litiu-ion, deși litiul este limitat ca resursă naturală și are un cost ridicat, din aceste motive fiind recomandată reconsiderarea și dezvoltarea de sisteme cu schimb ionic ca posibili înlocuitori. Un candidat promițător îl constituie bateriile Na-ion, ce sporesc importanța NASICON ca electrolit schimbător de ioni pe bază de sodiu [3, 4].

Cel mai recent progres în cercetare îl constituie utilizarea NASICON ca electrolit solid în bateriile cu flux de apă de mare, ținând cont că acest concept are un mare potențial în domeniul stocării și conversiei energiei, iar componenta electrolică (apa de mare) poate fi furnizată în volume scalabile aproape fără limită.

Provocarea principală apare în selectarea între multiplele metode dezvoltate pentru sinteza de NASICON, metode care variază de la reacția convențională în stare solidă (SSR) la metodele Sol-gel Pechini, și la depunerea cu laser și plasmă [5]. În general, optimizarea proprietăților electrice s-a realizat fie prin controlul compoziției elementare (de ex., conținutul de sodiu) sau prin optimizarea dimensiunii cristalitelor în rețeaua cristalină [6].

Invenția **WO 2014/052439 A1** prezintă mai multe materiale de tip NASICON în care ionul metalic este sodiul. Materialele NASICON au fost dopate cu diferiți atomi (situri octaedrice) având raze ionice diferite. S-a descoperit că un dopant trivalent cu rază ionică mai mică poate crește conductivitatea electrolitului solid. Invenția furnizează un electrolit solid cu formula (I): $\text{Na}_{3+x}\text{M Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (I) în care în M este un ion metalic selectat din grupul: Al, Fe, Sb, Yb, Dy⁺ sau Er⁺ și x este între 0.01 și 3 [7]. Metoda de producere a electrolitului solid cuprinde: (a) măcinarea cu bile a Na_2CO_3 , SiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{-PO}_4$, o sursă de zirconiu și un dopant pentru a produce o pulbere măcinată; (b) calcinarea pulberii pentru a produce o pulbere calcinată; (c) sinterizarea



pulberii calcinate pentru a produce un electrolit solid. Sursa de zirconiu pentru electrolitul solid poate fi ZrO_2 . Dopantul pentru electrolitul solid a fost : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , Yb_2O_3 sau Dy_2O_3 .

Materiile prime au fost amestecate în proporții stoichiometrice și măcinate cu bile (timp de măcinare 24 de ore) în etanol. După uscare la $100\text{ }^\circ\text{C}$, materialul a fost calcinat timp de 8 ore la temperaturi cuprinse între 900 și $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Pulberea calcinată a fost din nou măcinată (24 ore) apoi uscată la $100\text{ }^\circ\text{C}$. Pulberea obținută a fost presată uniaxial într-un pelet, cu o presiune de 200 MPa , într-o matriță de oțel cu diametrul de 8 mm și a fost sinterizat timp de 16 ore la temperaturi cuprinse între 900 și $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Principalele dezavantaje ale acestei metode îl constituie timpul mare de măcinare, precum și presiunea ridicată la care se realizează matrițarea, precum și adăugarea de elemente dopante, care îngreunează fazele tehnologice ale procedurii de preparare NASICON.

Conductivitățile electrice ale $Na_4ZrAlSiPO_{12}$ au fost 4.58×10^{-6} și $1.37 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ la 25 și, respectiv, $300\text{ }^\circ\text{C}$, în timp ce conductivitățile ionice ale aceleiași probe au fost 1.9×10^{-3} și $1.82 \times 10^{-1}\text{ S/cm}$ la 25 și respectiv, $300\text{ }^\circ\text{C}$ [7]. Valorile determinate pentru conductivitate prin metoda spectroscopiei de impedanță a fost atribuită ionilor Na^+ și nu conductivității electrice.

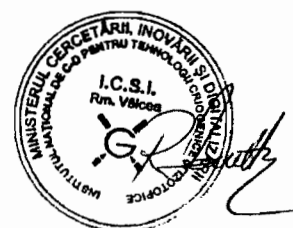
În plus, conductivitatea crește semnificativ odată cu scăderea razei de dopant. Datorită schimbării temperaturii de tranziție, dependența conductivității de raza dopantului este mai puternică la temperaturi mai scăzute, producând o pantă mai abruptă. Prin urmare, $Na_4ZrAlSi_2PO_{12}$ cu cea mai mică rază atomică dopantă prezintă o conductivitate îmbunătățită la toate temperaturile, de 10-100 de ori, în comparație cu NASICON convențional ($Na_3Zr_{1.94}Y_{0.06}Si_2PO_{12}$) (de exemplu, 1.88×10^{-2} vs $1.1 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ la $100\text{ }^\circ\text{C}$) [7].

Prin urmare, conductivitatea Na^+ superioară a NASICON dopat cu Al ar putea fi atribuită unui efect sinergic atât a schimbării temperaturii de tranziție, cât și al transportului îmbunătățit de Na^+ împreună cu o creștere a densității purtătorului de sarcină. Într-adevăr, faptul că Zr se potrivește ca dopant este surprinzător, având în vedere că Zr este tetravalent, în timp ce dopanții sunt toți trivalenți. Aceste rezultate implică faptul că dopantul octaedric al site-ului din structura NASICON joacă un rol important, atât în determinarea temperaturii de tranziție de fază, cât și în controlul mecanismului de transport Na^+ , adaptând astfel și modificând conductivitatea Na^+ .



Materialul ceramic obținut conform **US 2010/0331170A1** pleacă de la formula $Me_{1+x-y-z}M^{III}M^{IV}_{2-y}Si_xP_{3-x}O_{12-z/2}$, unde Me este: Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ ; $2.0 < x < 2.4$; $0.0 < y < 1.0$; $0.05 < z < 0.9$; M^{III} este: Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} , iar M^{IV} este: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . În această invenție, metoda de realizare a electrolitului solid NASICON a fost metoda reacției în stare solidă la temperatură ridicată. Materiile prime au fost amestecate cu metanol, iar amestecul a fost uscat la $60^\circ C$ pentru a se evapora solventul. Pudra uscată a fost calcinată la temperaturi cuprinse între 800 și $1200^\circ C$. Pulberea calcinată a fost măcinată cu o moară vibratoare. Pulberea obținută a fost presată uniaxial într-un pelet, ce a fost sinterizat la temperaturi cuprinse între 925 și $1300^\circ C$. Conform acestei invenții, conductivitatea $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ la $40^\circ C$ este 2.98×10^{-4} S/cm [8]. Principalul dezavantaj al acestei metode îl constituie utilizarea unui solvent extrem de toxic, metanolul.

Invenția **CN201610045308.7A** furnizează o metodă de preparare a electroliților solizi de sodiu cu structură NASICON. Formula chimică generală a electroliților solizi cu structură NASICON, preparată în prezenta invenție este $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0.4 < x < 2.8$). Prin metoda folosită, autorii revendică îmbunătățirea conductivității ionice prin optimizarea densității materialului. Etapele de preparare a electroliților solizi de sodiu cu structură NASICON: (1) s-a obținut un amestec format din Na_2CO_3 , ZrO_2 , SiO_2 , $NH_4H_2PO_4$ în raport molar (1.4 – 1.6) : 2: (1.8 – 2.2): (0.8 – 1.2), apoi s-a adăugat etanol (15% din greutatea bilelor de măcinare); s-a utilizat o viteză de rotație de $80 \sim 200$ rotații/min, timp de 20 - 90 min, calcinare între $1000 - 1200^\circ C$, timp de 8 - 16 ore; (2) în prima pulbere de sinterizare obținută la etapa (1) s-a adăugat etanol, iar viteza de rotație la măcinarea secundară a fost de 80 - 200 rotații/min, timp de 8 - 30 ore, după aceea materialele uscate s-au presat în formă predeterminată sub presare la rece, timp de 5 - 20 de minute; (3) sinterizarea timp de 8 - 24 de ore cu obținerea $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, în care structura electroliților solizi de sodiu din NASICON este $0.4 < x < 2.8$. În pasul descris (2), presiunea presării izostatice la rece este de 100 - 300MPa. În etapa descrisă (3), temperatura de sinterizare dublă este de $1200 - 1350^\circ C$. Invenția menționează ca avantaj principal faptul că, după sinterizarea în două etape și presare la rece, electrolitul solid cu structură NASICON este mai fin, iar conductivitatea ionică este mai mare, ea poate ajunge la 1.3×10^{-3} Scm $^{-1}$, ceea ce



înseamnă o îmbunătățire semnificativă în comparație cu metoda convențională [9]. Principalul dezavantaj ale acestei metode îl constituie timpul mare pentru etapa de macinare secundară.

Principalele dezavantaje ale metodelor menționate le constituie etapele de preparare implicate, ce includ multiple activități de operare, în special timp mare de măcinare, utilizarea de reactivi toxici, precum și echipamentele sofisticate, făcând ca metodele să fie neatractive pentru a fi transpuse la scară largă de producție. Dezavantajul principal este dat de condițiile de reacție (în special, timpul de operare).

Materialul NASICON cu formula chimică $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ a fost sintetizat conform protocolului SSR convențional [5, 10], dar prezenta invenție ia în considerare faptul că unii parametri secundari de proces ai protocolului de sinteză, care sunt adesea ignorați în literatura de specialitate disponibilă, au totuși efecte drastice asupra proprietăților investigate, cum ar fi presiunea aplicată pentru compactarea pulberilor sintetizate sub formă de pelete - un proces cheie atât pentru laborator, cât și pentru prepararea la scară industrială a electroliților solizi NASICON, precum și granulația reactanților inițiali.

Scopul invenției

Conform prezentei invenții, printr-un procedeu simplu au fost preparate materiale compozite NASICON sub forma de pulbere, pornind de la oxid de siliciu, oxid de zirconiu, precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu, iar în final au fost obținute membrane ceramice. Procedeu constă într-o metodă de sinteză chimică în stare solidă (solide state reaction – SSR) la temperaturi înalte, în două etape de sinterizare și o etapă de presarea izostatică la rece.

Elementele de noutate științifică derivă din utilizarea metodei SSR convenționale pentru sinteza sistemului clasic $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, păstrând în linii mari protocolul SSR cât se poate de simplu, fără substituții sau completări ori dopări cu alte elemente, dar optimizând câteva condiții de lucru: optimizarea presiunii aplicate pentru compactarea pulberilor, concomitent cu micșorarea timpului de măcinare a reactanților și a timpului de sinterizare a peletelor, toate cu scopul de îmbunătățire a conductivității ionice a membranelor NASICON finale.

Precursorii sintezei SSR au fost: Na_2CO_3 (98%, granule de 0.5 mm, Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, SUA), SiO_2 (granule de 0.2 până la 0.7 mm, Umicore, Belgia), ZrO_2 (99%, dimensiunea medie a particulei de 5 μm , MilliporeSigma (Burlington, SUA)|Sigma Aldrich (St.



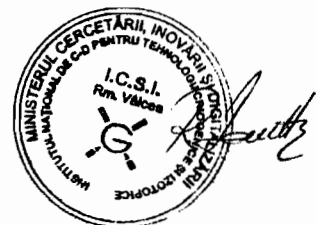
Louis, SUA, Merck (Kenilworth, SUA)) și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (granulație 0.5 mm, Scharlab, Spania) în raport molar de 1.5:2:2:1 (corespunzător cu raportul stoichiometric de 3:2:2:1 în termeni de Na:Si:Zr:P).

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare membrane ceramice tip NASICON cu conductivitate ionică ridicată.

Procedeul de sinteză conform prezentei invenții include o metodologie de lucru simplă, ce utilizează sinteza în două etape de sinterizare și presarea izostatică la rece, iar această cale de sinteză prezintă un mare potențial, acela de a obține un material cu conductivitate ionică ridicată. Astfel, pornind de la un amestec de oxizi de siliciu și de zirconiu, un precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu, printr-un procedeu special conceput de sinteză chimică în stare solidă, se obține un material electrolitic, pe bază de sodiu (NASICON), cu o conductivitate ionică ridicată, material care poate fi utilizat în diverse dispozitive electrochimice.

Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a membranelor ceramice NASICON este simplu, nu prezintă dificultăți tehnologice de sinteză, activitățile de operare, exploatare și control sunt ușor de executat pe parcursul întregului proces, procedeul este economic, iar reactivii și materialele folosite sunt ușor accesibile și relativ ieftine.

Precursorii au fost amestecați cu etanol (96%, calitate reactiv de laborator, MilliporeSigma|Sigma-Aldrich|Merck, SUA) pentru a prepara o suspensie pentru măcinarea umedă în morile planetare cu bile. Măcinarea umedă mărește suprafața specifică a pulberii dure aglomerate. Măcinarea a fost efectuată în trei pași consecutivi de 3 ore fiecare la 300 rpm, folosind succesiv bile de zirconiu cu sarcina recomandată și diametre de 10, 5 și 3 mm. Pulberile separate au fost uscate la 80°C, preîncălzite la 600°C timp de 3 ore pentru a elimina volatilele și apoi au fost calcinate la 1100°C timp de 4 ore în curent de azot într-un cuptor tubular. Aceasta a fost urmată de o etapă finală de măcinare umedă la 500 rpm timp de 3 ore folosind bile de zirconiu de 3 mm și o etapă de uscare la 80°C. Pulberile fine colectate au fost presate sub formă de pelete prin presare izostatică la rece (temperatura camerei) timp de 5 minute folosind o presă hidraulică convențională pentru a forma pelete circulare de ~16 mm diametru și ~1.4 mm grosime. S-a aplicat o forță de presare într-un domeniu variabil; au fost aplicate diferite niveluri pentru a măsura răspunsul materialului, cu evaluarea parametrilor de stabilitate mecanică și



densitate. Peletele fabricate au fost sinterizate la diferite temperaturi timp de 10 ore, la viteza de încălzire de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ în azot. În final au fost obținute membrane NASICON cu conductivitate ionică ridicată.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în aceea că, se dezvoltă un procedeu de preparare a materialelor ceramice, ce derivă din utilizarea metodei SSR convenționale, păstrând în linii mari protocolul de sinteză a sistemului clasic $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ cât se poate de simplu, fără dopări cu alte elemente, dar modificând câteva condiții de lucru: introducerea unei proceduri riguroase de măcinare cu bile pentru a reduce și omogeniza treptat dimensiunile particulelor din materiile prime initiale, ceea ce are ca efect reducerea timpului de măcinare a reactanților și a timpului de sinterizare a peletelor, precum și a presiunii aplicate pentru compactarea pulberilor, toate cu scopul de îmbunătățire a conductivității ionice a membranelor NASICON finale.

Descrierea detaliată a invenției

Materialul nanocompozit NAȘICON pulbere, conform invenției, constă în aceea că se obține pornind de la un amestec de oxid de siliciu, oxid de zirconiu, precursor de sodiu și fosfat acid de amoniu. Prepararea membranelor NASICON este o cale de sinteză în stare solidă la temperatură ridicată, cu costuri reduse, printr-un procedeu descris în Figura 1 și prezentat continuare.

1) Măcinare umedă cu alcool etilic în moara cu bile

Reactivii: $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ s-au amestecat în raport molar 1.5:2:2:1. Amestecul obținut s-a măcinat în moara cu bile timp de 4h la 300 rpm folosind bile de ZrO_2 de 10 mm, 5 mm și 3 mm.

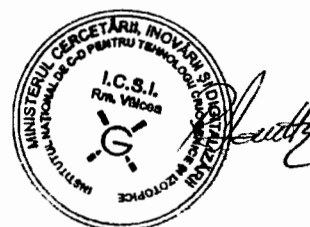
2) Uscare

Amestecul obținut după măcinare s-a uscat în etuva la 80°C .

3) Presinterizare

Proba uscată s-a încălzit în cuptor la 600°C timp de 4h și după aceea s-a calcinat la 1100°C timp de 4h într-un cuptor tubular.

4) Măcinare umedă cu alcool etilic în moara cu bile



Amestecul obținut s-a mojarat și s-a sitat, după care s-a mixat în moară, cu bile de ZrO_2 de 3 mm, cu adăugare de alcool etilic, timp de 3h la 500 rpm.

5) *Uscare*

Proba obținută s-a uscat în etuva la 80°C.

6) *Matrițare*

Proba uscată s-a mojarat, s-a sitat și s-a matrițat sub niveluri de presiune diferite (1500, 2000, 2500, 3000, 3500 KgF) la temperatura camerei, timp de 5 minute.

7) *Sinterizare*

Peletele de NASICON obținute au fost sinterizate în cuptor în curent de azot la diferite temperaturi 1100, 1150, 1175, 1200°C, timp de 10h.

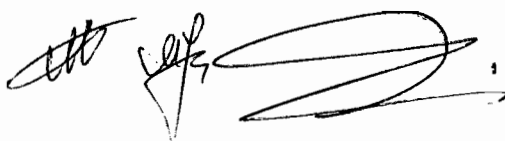
Măcinarea cu bile a fost efectuată într-o moară planetară cu bile (PM 200, dimensiunea de măcinare <0,1 μm (coloidală), Retsch, Germania), folosind suporturi din zirconiu cu capacități volumetrice corespunzătoare și bile din zirconiu cu diametre de 10, 5 și 3 mm; încărcarea cu bile a fost selectată pentru putere maximă pe baza masei probei și a tehnicii aplicate (măcinare umedă vs. uscată).

Materialele astfel preparate sunt stabile din punct de vedere mecanic și au fost caracterizate printr-o serie de tehnici spectroscopice și de suprafață.

Se prezintă în continuare un exemplu de material tip membrană ceramică NASICON preparat conform invenției (în următoarele condiții: temperatura de calcinare 1100°C, temperatura de sinterizare 1150°C, forța de presare 3000 KgF) în legătură cu Fig.2 - Fig.7 ce reprezintă:

-Figura 2 prezintă analiza DLS referitoare la distribuția mărimii particulelor (și cumulativă) pentru: (i) pulberea NASICON obținută după etapa 2) conform procedurii descris anterior, adică după măcinare, și (ii) NASICON obținut după tratare termică.

-Figura 3 prezintă izotermele de adsorbție - desorbție a azotului obținute prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET) și distribuția mărimii porilor obținută prin metoda Barrett Joyner Halenda (BJH), cu referire la materialul membrana NASICON preparat conform prezentei invenții.



-Figura 4 prezintă modelele 3D ale structurii cristaline a NASICON, ce include: octaedre de ZrO_6 și tetraedre $(P/Si)O_4$, atomi de oxigen și canalele de conducție prin structură, ioni de sodiu în interiorul canalelor

-Figura 5 prezintă spectrele XRD ale cu referire la materialul membrană NASICON preparat conform prezentei invenții (în condițiile precizate mai sus), cu identificarea indicilor Miller corespunzători

-Figura 6 prezintă componentele reale și imaginare ale conductivității măsurate în domeniul de bandă largă de la 10^{-1} la 10^7 Hz, și prezentate pentru 3 valori de temperatură (25°C, 100°C și -100°C), cu referire la materialul membrană NASICON preparat conform prezentei invenții.

-Figura 7 prezintă reprezentarea 2D a parametrilor componentei reale σ' a conductivității scanată pe intervalul de frecvență de la 10^{-1} până la 10^7 Hz, pentru temperaturi cuprinse între 200°C și -100°C.

-Figura 8 prezintă fitarea parametrilor pentru valorile de frecvență conform legii de putere Jonscher, transpusă la aceeași scară de temperatură, arătând (a) conductivitate electrică dc, σ_{dc} , cu energia de activare corespunzătoare; (b) coeficientul de conductivitate ca, A; (c) exponent de frecvență al ionilor mobili, n; și (d) frecvența de tranziție, ω_p .

-Figura 9 prezintă: (i) diagramele Arrhenius ale componentei reale a conductivității σ' în funcție de temperatură la diferite frecvențe; (ii) intervalul de temperatură din vecinătatea RT, cu conductivitățile precizate la frecvența de scanare corespunzătoare.

Distribuția dimensiunilor particulelor pentru pulberile și peletele de NASICON, au fost măsurate utilizând un analizor de mărime a particulelor cu împrăștiere duală a luminii Nano DS (CILAS, Franța), în modul de împrăștiere statică a luminii (SLS) pentru a se conforma cu dimensiunea estimată a particulelor micronice a fazelor NASICON și în modul dinamic (DLS) pentru detectarea de particule submicronice.

Analizele suprafeței și microporozității au fost efectuate cu un analizor Autosorb iQ (Quantachrome, SUA). Probele au fost degazate înainte de analiză la 115 °C timp de 4 până la 6 ore; izotermele de adsorbție-desorbție a azotului au fost obținute la temperatura de 77 K. Suprafețele specifice au fost calculate conform Brunauer–Ecuția Emmett–Teller (BET) folosind

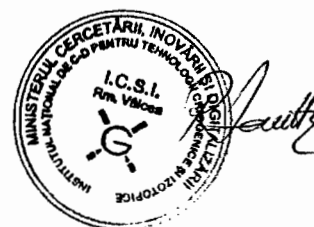
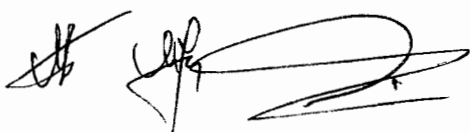


criteriul de liniaritate în intervalul de la 0.1 la 0.3 (P/P_0); ecuația Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a fost utilizată pentru a caracteriza dimensiunea mărimii porilor.

Măsurătorile de difracție de raze X (XRD) au fost efectuate pe un difractometru de raze X MiniFlex600 (Rigaku, Japonia) echipat cu o sursă de raze X CuK α (λ de 1,541838 Å). Scanările au fost efectuate în intervalul 10° - 60°, cu rezoluție înaltă folosind un monocromator pentru a suprima fluorescența de fond. Parametrii rețelei cristalografice au fost indexate conform cardurilor COD 1529809 și 1530657 pentru NASICON (PDF 01-084-1190 și 00-035-0412), precum și COD 5000038 pentru zirconiu (PDF 01-070-2491).

Măsurătorile de conductivitate ionică și impedanță electrochimică au fost efectuate pe un sistem de măsurare modular Alpha A (NOVOCONTROL, Germania), echipat cu un controler de temperatură. Scanările au fost efectuate pe intervalul de frecvență de la 0.1 Hz la 10 MHz și un interval de temperatură de la 173 K la 393 K sub azot. Înainte de măsurare, peletele NASICON au fost uscate la 120 °C timp de 2 ore sub azot pentru a îndepărta umezeala și urmele de solvenți, apoi s-a aplicat o acoperire pe baza de argint pentru a asigura un contact bun al electrozilor

Pornind de la macro-precursorii inițiali (5 μ m pentru ZrO $_2$ și 200 până la 500 μ m pentru SiO $_2$), se obține un grad semnificativ mai fin de particule prin aplicarea unei proceduri riguroase și foarte energice de măcinare cu bile, pentru a reduce și omogeniza treptat dimensiunile particulelor. După ce se încheie măcinarea cu bile, amestecul precursor prezintă o dimensiune medie a particulelor în intervalul micrometric mic (\sim 1,7 μ m), care se păstrează după sinterizarea cu particule de diametre mai mari ($<$ 5 μ m) datorită agregării induse termic - aceasta din urmă este evidentă și în frecvențele numerice ale distribuțiilor cumulative, care se deplasează către diametrele mai mari după tratarea termică (Figura 2). Particulele submicronice (\geq 480 nm) care apar după tratamentul termic provin cel mai probabil din descompunerea termică a fazelor mai volatile ale constituenților precursori (punctul de topire al NH $_4$ H $_2$ PO $_4$ la 190°C). Tabelul 1 prezintă valorile statistice pentru distribuțiile dimensiunilor particulelor corespunzătoare pulberii amestecului de precursori netratat termic și pulberilor NASICON sinterizate, obținute prin măsurători Dynamic Light Scattering (DLS). Dmode și Daverage corespund modului și, respectiv, diametrului hidrodinamic mediu al distribuțiilor; marimea DA



semnifică valoarea diametrului corespunzător curbei cumulate la A%, de ex. D50 corespunde mediane; PI indicele de polidispersitate, unde $PI = (D90 - D10)/D50$; și RMS valoarea pătratică medie. Analiza relevă că pulberile NASICON sinterizate sunt polidisperse ($PI \gg 70\%$) în comparație cu materialul netratat termic monodispers, în timp ce ambele distribuții sunt monomodale. Polidispersitatea apare ca o consecință a agregării induse termic la temperaturile ridicate de sinterizare.

Analiza chimică cantitativă este prezentată în Tabelul 2.

Analizele suprafeței și microporozității probelor NASICON au fost efectuate prin analiza BET și, respectiv, BJH iar rezultatele sunt prezentate în Figura 3. Analiza BET se bazează pe adsorbția fizică neselectivă și reversibilă între moleculele de azot gaz și suprafața expusă a materialului poros NASICON la temperatura azotului lichid. Izotermele de adsorbție și desorbție prezintă o buclă de histerezis, sugerând dominanța structurii preponderent mezoporoasă; suprapunerea lor sugerează un comportament relativ slab al porozității și este încadrată în domeniul izotermelor de tip IV. Acest tip se referă la fenomenul de condensare a gazului în porii capilari mici ai materialului solid la presiuni sub punctele lor de saturație (condensarea capilară), indicând dominația porilor cu lungime finită; histerezisul apare din cauza diferenței de geometrie a interfeței dintre adsorbție și desorbție. Analiza texturală BJH este prezentată în Tabelul 2.

Investigațiile de difracție cu raze X (XRD) evidențiază vârfurile principale ale NASICON preparat conform prezentei invenții, și demonstrează cristalinitatea sa ridicată (cu urme neglijabile de contaminare după etapa de sinterizare). Spectrele XRD obținute respectă compoziția NASICON monoclinic corespunzător formulei $Na_{3.17}Zr_{1.93}(SiO_4)_{1.91}(PO_4)_{1.09}$ care este apropiată de raportul stoichiometric definit de amestecul de precursori, conform cardului Crystallographic Open Database cu COD ID: 1530660 (Grup spațial: C2/c; Volumul celulei: 1085.08 Å³; Parametrii celulei: a=15.6451 Å, b=9.0491 Å, c=9.2151 Å, α=90°, β=123.724°, γ=90°). Calculele de rafinare Rietveld au reevaluat parametrii rețelei cristaline ca: Volumul celulei: 1081.76 Å³; Parametrii celulei: a=15.6349 Å, b=9.0431 Å, c=9.2083 Å, α=90°, β=123.810°, γ=90°; cu o densitate calculată de 3.2984 g cm⁻³ și un coeficient de absorbție în masă de 61.8543. Parametrii varfurilor XRD sunt prezentați în Tabelul 3.



Investigațiile asupra microstructurii NASICON se bazează pe câteva considerații specifice structurii sale cristaline: $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ este un aliaj interstițial de $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ și $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ aranjat într-un cadru 3D și format din tetraedre de $(\text{Si}/\text{P})\text{O}_4$ având în colțuri octaedre de ZrO_6 .

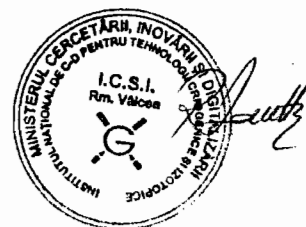
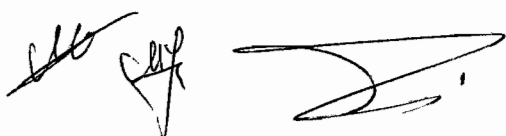
Microstructura NASICON este ilustrată în Figura 4. Rețeaua sa se conformează unei faze monoclinice C2/c la temperatura camerei, trecând la R3c romboedric la temperaturi peste 160°C. Ambele structuri de fază prezintă patru site-uri de Na (monoclinic: 1 Na₁, 2 Na₂, 1 Na₃; romboedric 1 Na₁, 3 Na₂). În faza monoclinică sunt ocupate atât site-urile Na₁, cât și Na₂, în timp ce în faza romboedrică doar site-urile Na₁ sunt ocupate complet. Mecanismul de conducere ionică constă în ioni Na⁺ care migrează de la Na₁ la Na₂ sau la Na₃ și în sens invers prin canalele formate de atomii de oxigen în rețeaua cristalină. În timpul acestei tranziții de fază, cadrul 3D ZrO₆ și (Si/P)O₄ rămâne intact, în timp ce un site Na₂ și două site-uri Na₃ se transformă în site-uri Na₂.

Conductivitatea a fost măsurată în domeniul 10⁻¹ până la 10⁷ Hz, pentru intervalul de temperatură între 200°C și -100°C și este prezentată ca și componente reale (σ') și imaginare (σ'') în Figura 6 și 7. În Figura 6 este prezentată conductivitatea funcție de frecvență, în scară logaritmică pe ambele axe. Se disting trei regiuni clasificate în funcție de domeniul frecvenței: i) regiunea de polarizare de joasă frecvență, ii) platoul de conductivitate dc (electrică) independent de frecvență, σ_{dc} și iii) de înaltă frecvență, regiune dispersivă a frecvenței corespunzătoare conductivității ac (ionice), σ_{ac} . Probele NASICON măsurate au atins conductivități ionice de vârf la cea mai mare frecvență măsurată (10⁷ Hz), variind între 0.1 și 1 mS cm⁻¹.

Conductivitatea totală, $\sigma(\omega)$ [S cm⁻¹], cuprinde suma conductivităților ac și dc, exprimată conform legii puterii Jonscher,

$$\sigma(\omega) = \sigma_{ac} + \sigma_{dc} \equiv A\omega^n + \sigma_{dc}$$

unde σ_{ac} este conductivitatea funcție de frecvență (reflectând informațiile despre mediul chimic în interiorul materialului și utilizat în analiza dinamicii ionice) și σ_{dc} conductivitatea electrică dc funcție de temperatură; ω este frecvența unghiulară [rad s⁻¹], f [Hz] fiind frecvența ca; A și n sunt: coeficient semiempiric funcție de temperatură și, respectiv, exponentul de frecvență al ionilor mobili. Exponentul de frecvență n reflectă gradul de conexiune al căilor de



salt ionic pe distanță lungă. Parametrii σ_{dc} , A și n au fost extrași din datele de frecvență, după convertirea în format de frecvență unghiulară. Frecvența de încrucișare ω_p [rad s⁻¹] marchează trecerea de la conductivitatea dc la ac (Figura 8).

Energia de activare E_a asociată cu transportul ionic poate fi evaluată din variația conductivității dc exprimată prin ecuația empirică Arrhenius,

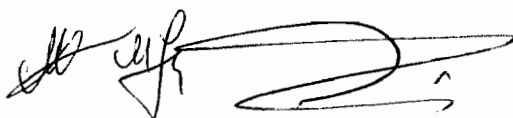
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$$

unde σ_0 [S cm⁻¹] este factorul pre-exponențial, E_a [eV] este energia de activare pentru Na⁺ transfer de ioni, k_B este constanta Boltzmann (8.617·10⁻⁵ eV K⁻¹), iar T [K] este temperatura. Energiile de activare au fost evaluate între 330 și 350 meV. Dependența generală de temperatură este afișată ca grafice Arrhenius ale componentei reale a conductivității σ' în funcție de temperatură (Figura 9). Dependența de temperatură se manifestă ca liniaritate în regiunea de înaltă frecvență, care devine distorsionată la frecvențe inferioare din cauza dominanței polarizării. În general, conductivitatea crește odată cu temperatura, conducția la temperatură scăzută fiind asociată cu mecanismele de salt bipolar și conducția la temperatură înaltă fiind atribuită saltului polaron activat termic.



Tabel 1. Distribuția dimensiunilor particulelor obținute prin DLS pentru pulberea netratată termic și după sinterizare

Etapa	D_{mode} [nm]	$D_{average}$ [nm]	D_{10} [nm]	D_{50} [nm]	D_{90} [nm]	CV [%]	PI [%]	RMS [-]
Pulbere netratată termic	1563.8	1636.1	1262.3	1591.2	2002.4	17.5	46.5	0.00249
NASICON sinterizat	1363.2	1799.9	908.9	1635.9	2817.3	42.1	116.7	0.02643



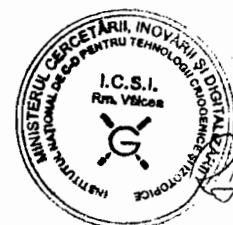
Tabel 2. Analiza suprafață specifică (metoda BET), porozitate (metoda BJH) și analiza chimică cantitativă pentru NASICON

Proba	Suprafata specifică ¹ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Volumul de pori ² $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Raza medie a porilor ² (A)
	1.6	0.007	40.57
NASICON	Element	Compozitie masică% ³	Compozitie atomică% ³
	Oxigen (O)	36.15	63.69
	Natriu (Na)	10.72	13.14
	Siliciu (Si)	9.72	9.75
	Zirconiu (Zr)	43.41	13.41

¹Analiza efectuată prin metoda BET

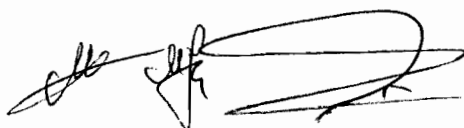
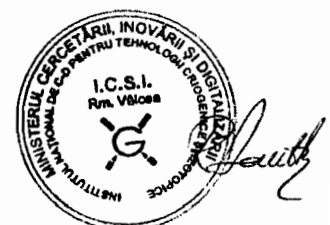
²Analiza efectuată prin metoda BJH

³Analiza compozițională efectuată prin metoda EDAX



Tabelul 3. Parametrii XRD pentru structura cristalină NASICON, preparată conform prezentei invenții

2-theta(°)	d(Å)	FWHM(°)	Size(Å)	Miller
13.841(3)	6.3930(12)	0.203(2)	412(4)	(2,0,0)
19.279(3)	4.6001(7)	0.144(13)	584(54)	(1,1,1)
19.464(5)	4.5569(12)	0.17(3)	495(85)	(2,0,-2)
19.808(2)	4.4786(5)	0.1534(16)	549(6)	(0,2,0)
23.059(4)	3.8539(7)	0.281(3)	302(4)	(3,1,0)
24.281(4)	3.6626(5)	0.099(6)	858(55)	(4,0,-2)
27.564(8)	3.2335(9)	0.22(4)	389(66)	(4,0,0)
27.800(5)	3.2065(5)	0.131(8)	651(39)	(2,2,-2)
30.590(4)	2.9202(3)	0.273(11)	315(12)	(3,1,1)
30.955(4)	2.8865(4)	0.203(17)	425(35)	(3,1,-3)
33.21(4)	2.695(3)	0.43(6)	203(27)	(2,0,2)
34.130(7)	2.6249(6)	0.209(10)	415(19)	(4,2,0)
34.490(4)	2.5984(3)	0.207(4)	419(8)	(5,1,-3)
34.90(2)	2.5688(16)	0.040(15)	2178(814)	Unknown
38.91(2)	2.3128(14)	0.67(10)	132(20)	(2,2,2)
41.35(7)	2.182(3)	0.93(13)	95(13)	(3,1,2)
41.71(2)	2.1639(12)	0.66(4)	134(9)	(6,2,-1)
44.204(1)	2.0473(7)	0.337(16)	266(12)	(1,3,-3)
44.700(1)	2.0257(6)	0.406(12)	221(7)	(7,1,-1)
46.062(9)	1.9689(4)	0.200(17)	450(38)	(2,2,-4)
46.542(7)	1.9497(3)	0.26(6)	353(77)	(6,2,0)
46.713(7)	1.9430(3)	0.12(5)	734(305)	(0,4,2)
47.049(1)	1.9299(5)	0.19(2)	468(57)	(6,2,-4)
49.45(3)	1.8415(10)	0.41(8)	224(46)	(4,4,0)
50.212(1)	1.8155(4)	0.323(12)	284(11)	(3,3,2)
50.678(1)	1.7999(4)	0.232(12)	396(21)	(2,4,-3)
52.707(1)	1.7353(4)	0.176(18)	526(52)	(5,3,1)
53.419(1)	1.7138(4)	0.30(3)	312(36)	(1,1,4)
53.729(7)	1.7047(2)	0.250(9)	372(13)	(3,5,-1)
57.50(3)	1.6016(7)	0.37(8)	256(54)	(4,4,-4)
58.198(1)	1.5839(3)	0.155(15)	613(59)	(7,1,1)
58.67(6)	1.5722(16)	0.27(8)	359(113)	(7,3,0)
59.06(3)	1.5629(7)	0.38(4)	254(29)	(5,3,-5)
59.537(1)	1.5514(4)	0.32(8)	298(72)	(5,5,-2)

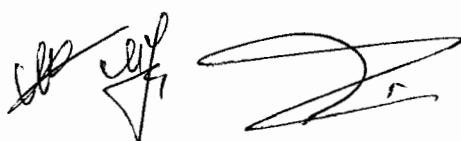
Bibliografie

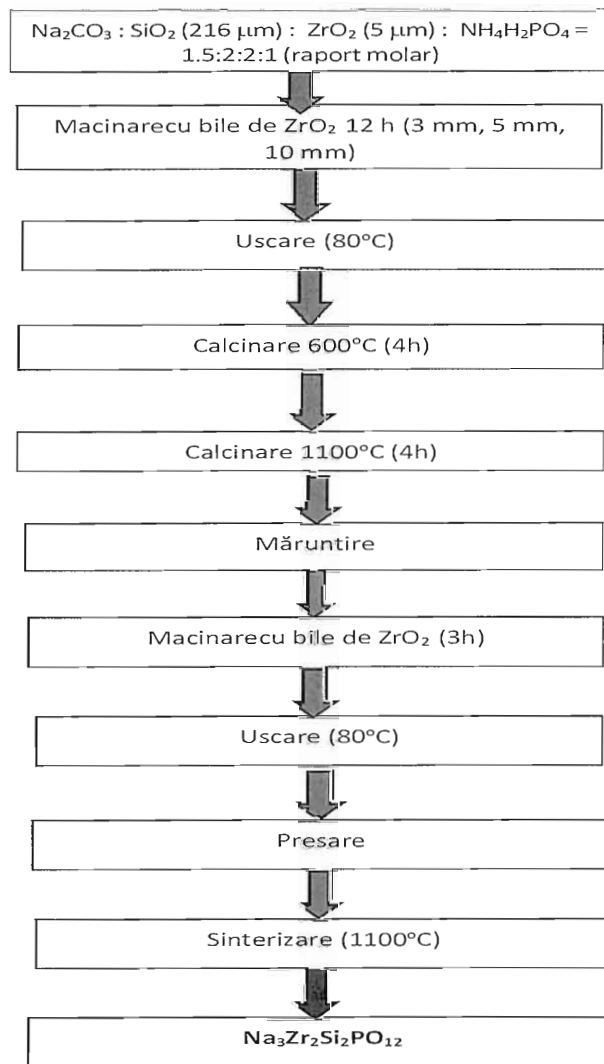
1. Anantharamulu, N.; Koteswara Rao, K.; Rambabu, G.; Vijaya Kumar, B.; Radha, V.; Vithal, M. (2011). "A wide-ranging review on Nasicon type materials". *Journal of Materials Science*. 46 (9): 2821.
2. Castillo, A.; Gayme, D.F. (2014), „Grid-scale energy storage applications in renewable energy integration: A survey”. *Energy Convers. Manag.*, 87, 885–894
3. Ruan, Y.; Guo, F.; Liu, J.; Song, S.; Jiang, N.; Cheng, B. (2019), „Optimization of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery”. *Ceram. Int.*, 45, 1770–1776
4. Wang, Y.; Song, S.; Xu, C.; Hu, N.; Molenda, J.; Lu, L. (2019), „Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review”. *Nano Mater. Sci.*, 91–100
5. Naqash, S.; Ma, Q.; Tietz, F.; Guillon, O. (2017), „ $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ prepared by a solution-assisted solid state reaction”. *Solid State Ion.*, 302, 83–91
6. Bell, N.S.; Edney, C.; Wheeler, J.S.; Ingersoll, D.; Spoerke, E.D. (2014), „The influences of excess sodium on low-temperature NASICON synthesis”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 3744–3748
7. WO 2014/052439 A1, WACHSMAN, Eric, D.; 9469 Lovat Road, Fulton, MD 20759 (US). HITS, Gregory, Thomas; 8706, Bunnell Drive, Potomac, MD 20854 (US). LEE, Kang, Taek; 8 150 Lakecrest Drive Apt. 807, Greenbelt, MD 20770 (US), „High conductivity NASICON electrolyte for room temperature solid- state sodium ion batteries”
8. US 2010/0331170 A1, Shekar Balagopal, Sandy, UT (US); Marc Flinders, West Valley, UT (US), „Alkali metal superionic conducting ceramic”
9. CN 2016 10045308, Publication CN 105609871 A, „Preparation method of sodium-ion solid electrolyte with NASICON structure”.
10. Ignaszak, A.; Pasierb, P.; Gajerski, R.; Komornicki, S. (2005), „Synthesis and properties of Nasicon-type materials”. *Thermochim. Acta*, 426, 7–14.



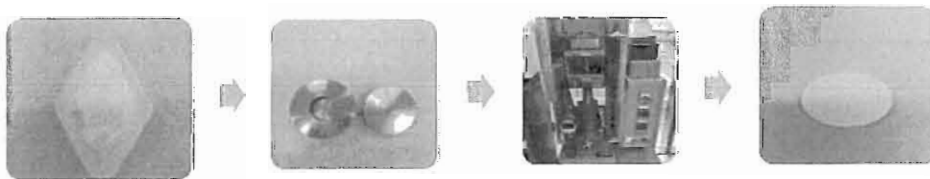
Revendicări:

1. Membrană ceramică NASICON, **caracterizată prin aceea că**, în scopul creșterii conductivității ionice, rețeaua sa corespunde unei faze monoclinice C2/c la temperatura camerei, trecând la R3c romboedric la temperaturi peste 160°C, iar conductivitatea măsurată în domeniul 10^{-1} până la 10^7 Hz, pentru intervalul de temperatură între 200°C și -100°C, a atins valori variind între 0.1 și 1 mS cm^{-1} , la cea mai mare frecvență măsurată (10^7 Hz).
2. Procedeu de preparare membrane ceramice Nasicon cu conductivitate ionică ridicată, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape: 1) măcinarea într-o moară planetară cu bile a unui amestec format din oxid de Si, oxid de Zr, precursor de Na și fosfat acid de amoniu $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, într-un raport molar 1.5:2:2:1, folosind bile de ZrO_2 de 10 mm, 5 mm și final, de 3 mm; 2) uscarea în etuvă la 80°C; 3) presinterizare prin încălzire în cuptor (600 °C, 4 h), urmată de calcinare (1100 °C, 4 h); 4) măcinarea în moara planetară cu bile a unui amestecului obținut anterior folosind bile de ZrO_2 de 3 mm (3 h, 500 rpm); 5) uscarea în etuvă la 80°C; 6) matritarea probei solide la diferite forte de presare (temperatura camerei, 5 minute) sub forma de membrane ceramice; sinterizarea peletelor de Nasicon la diferite temperaturi, timp de 10 h.





(a)



(b)

Figura 1. (a) Metoda de obținere a materialului compozit pulbere NASICON; (b) Procedeu de preparare membrană ceramică NASICON

Handwritten signatures and a stylized logo.



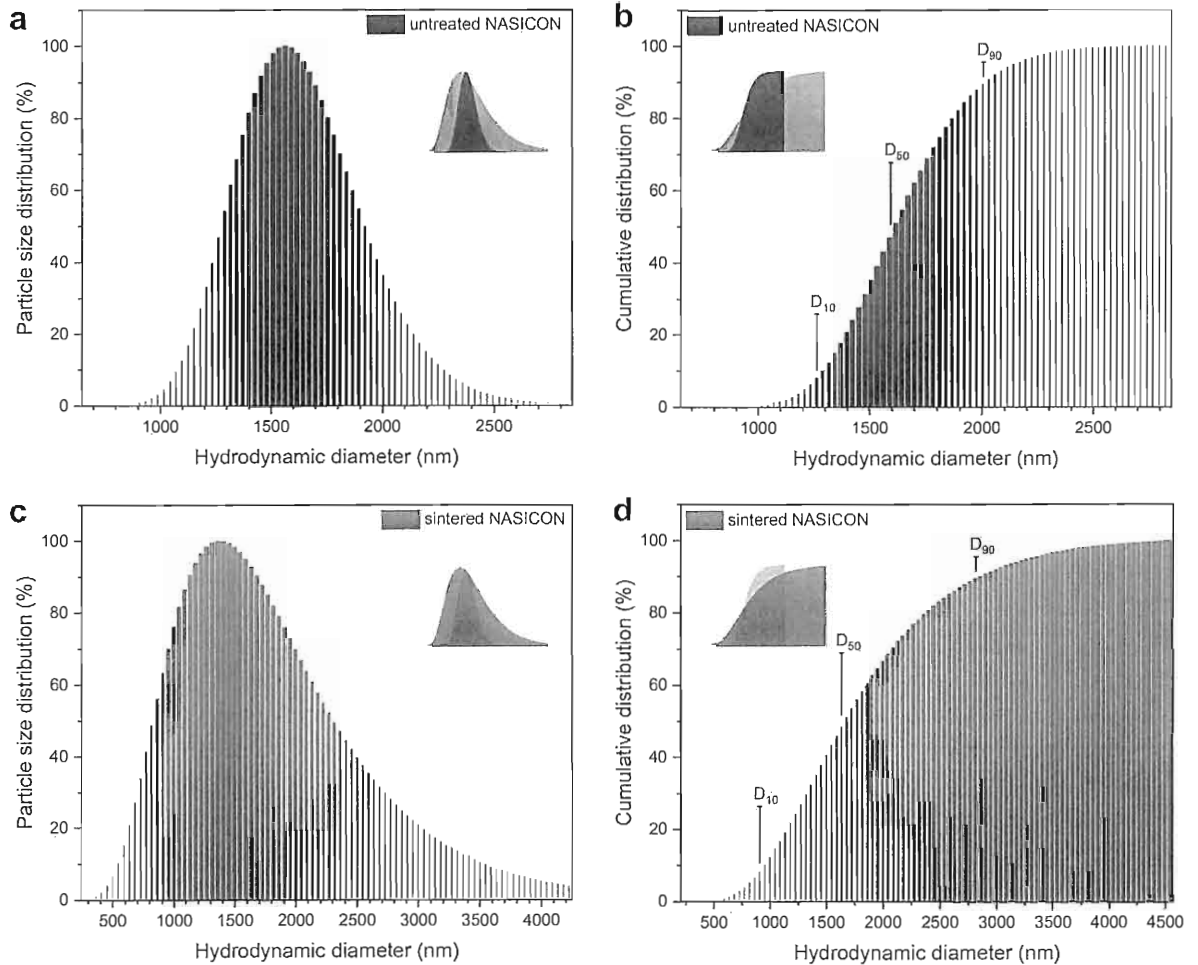


Figura 2. Rezultatele analizei DLS ale distribuțiilor mărimii particulelor (și cumulative) pentru pulberile NASICON (a, b) înainte; și (c,d) după tratare termică. Densitățile barelor din histograme corespund statisticilor numerice ale frecvenței; inserțiile afișează comparații grafice ale distribuțiilor



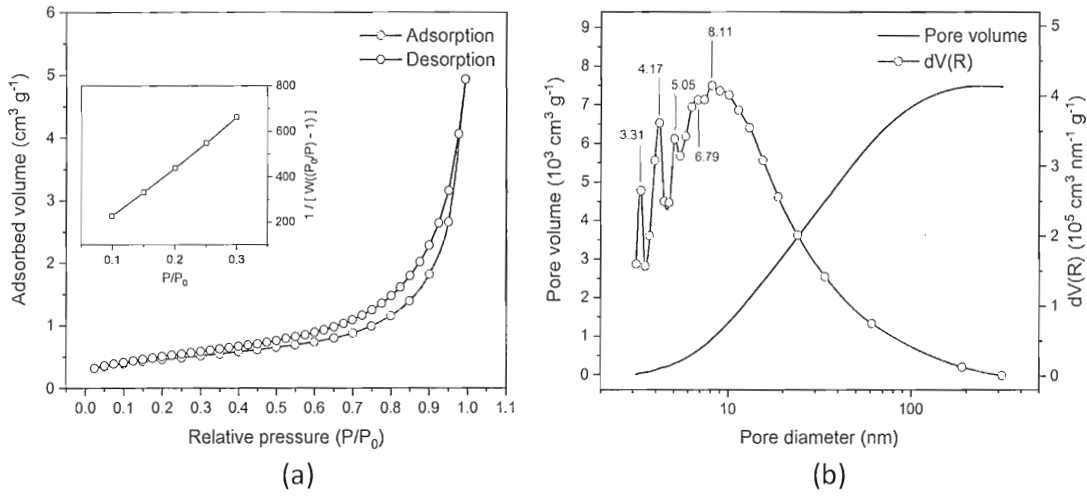


Figura 3. (a) Izoterme de adsorbție și desorbție BET, (b) distribuția mărimii porilor, cu referire la materialul NASICON preparat conform prezentei invenții



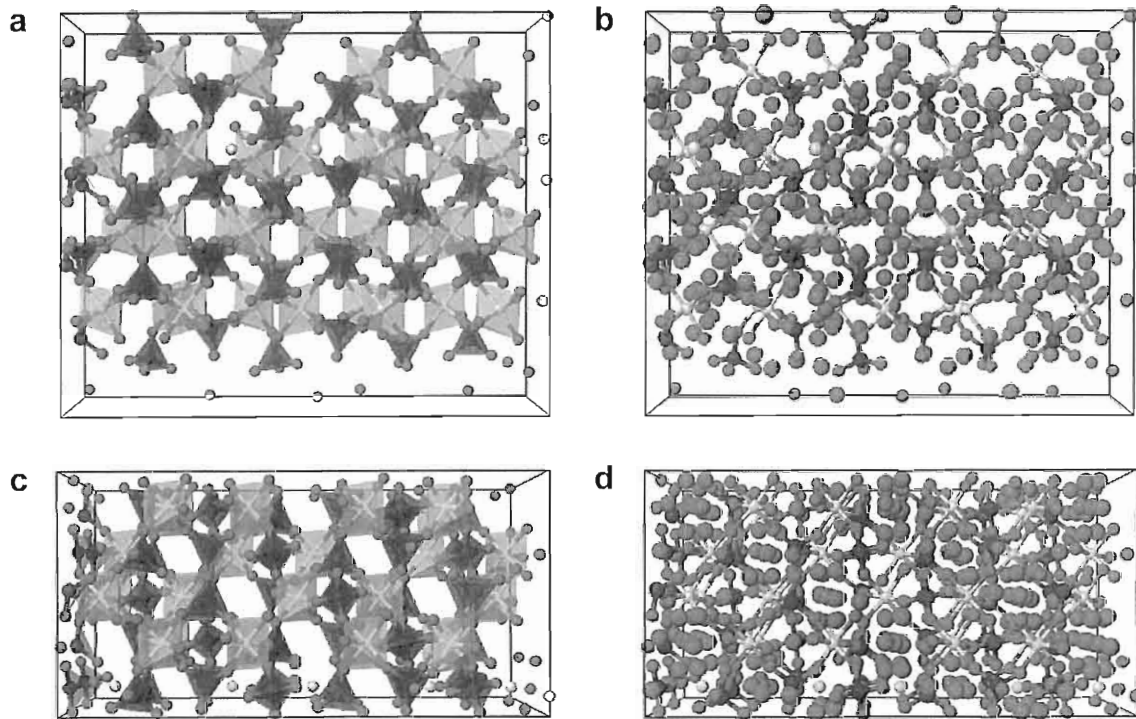
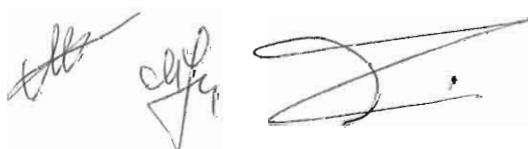


Figura 4. Modele 3D ale structurii cristaline a NASICON, afișate ca vederi de sus ale (a) octaedrelor ZrO_6 (gri deschis) și tetraedrelor $(P/Si)O_4$ (gri închis), atomilor de oxigen (sfere, gri) și canalelor de conducere libere prin structura; (b) ioni de sodiu (sfere mari, gri) în interiorul canalelor. (c) și (d) afișează vederi frontale corespunzătoare ale rețelei și, respectiv, ionii din canale.



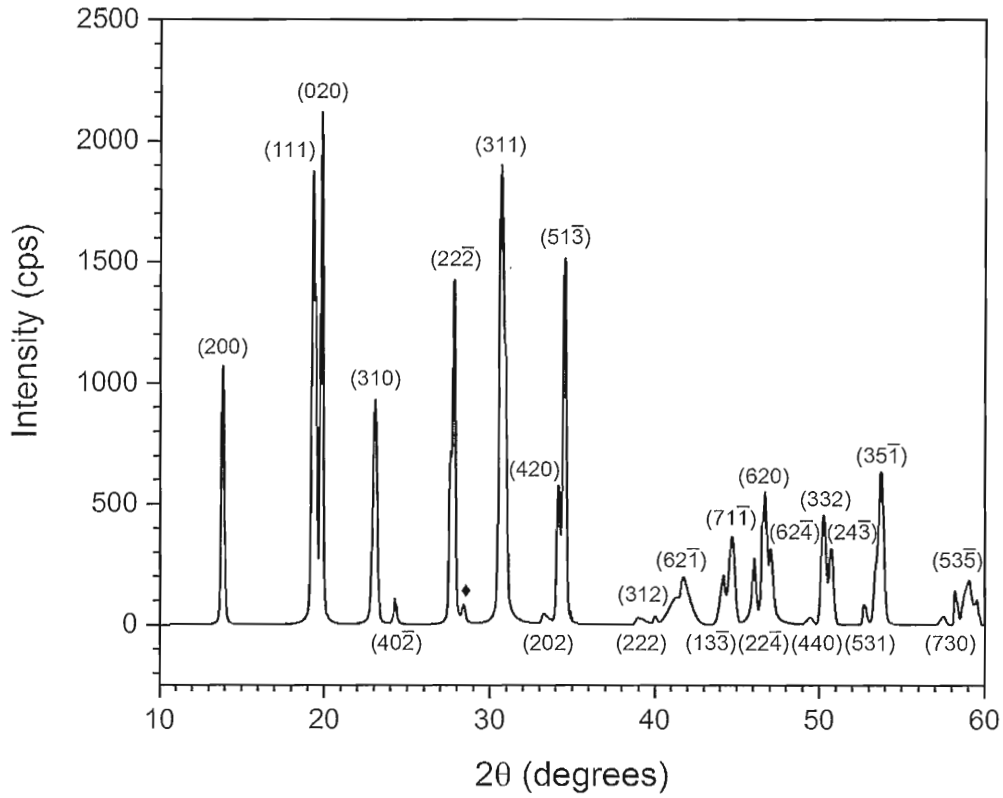


Figura 5. Spectrele XRD ale NASICON. Indicii Miller indicați desupra 2θ corespunzătoare; fazele secundare marcate cu negru ◊.



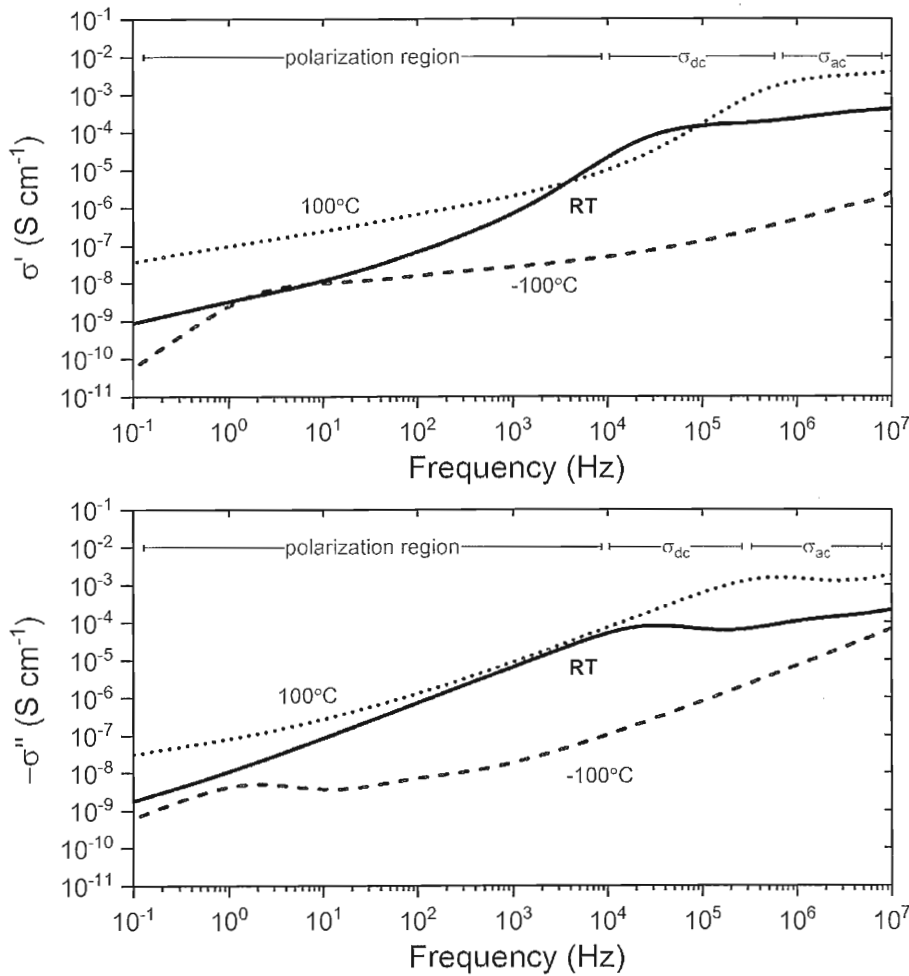


Figura 6. Componentele reale (de sus) și imaginare (de jos) ale conductivității măsurate pe spectrul de bandă largă de la 10⁻¹ la 10⁷ Hz, prezentate pentru temperatura camerei (25°C), 100°C și -100°C.



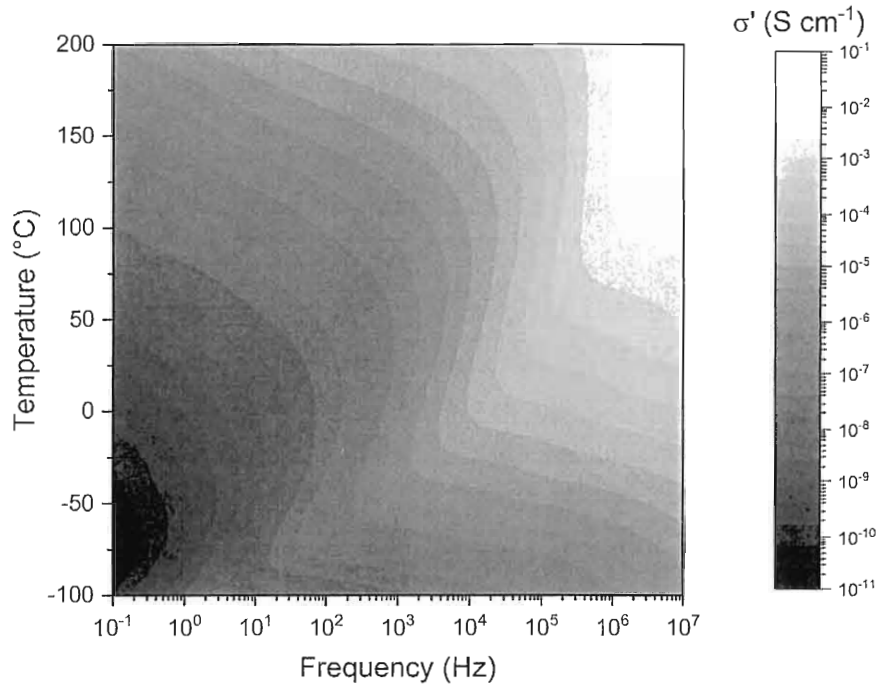


Figura 7. Reprezentarea 2D a parametrilor componente reale σ' a conductivității scanată pe un interval de frecvență de la 10^{-1} până la 10^7 Hz, pentru temperaturi cuprinse între $200^{\circ}C$ și $-100^{\circ}C$.



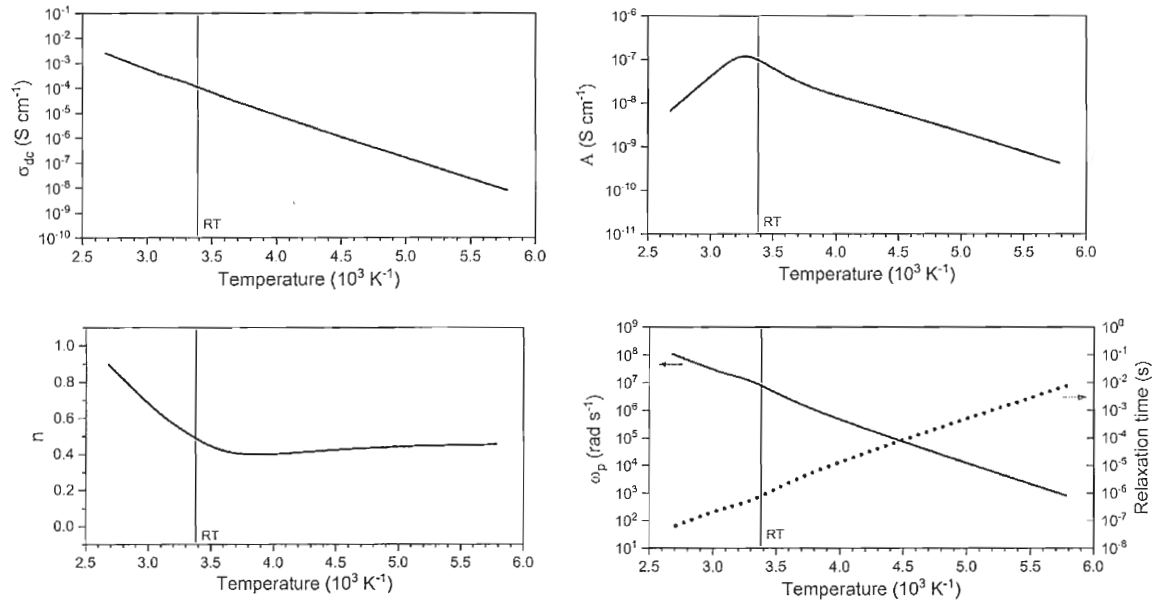


Figura 8. Fitarea parametrilor pentru valorile de frecvență conform legii de putere Jonscher, transpusă la aceeași scară de temperatură, arătând (a) conductivitate electrică dc, σ_{dc} , cu energia de activare corespunzătoare; (b) coeficientul de conductivitate ca, A; (c) exponent de frecvență al ionilor mobili, n; și (d) frecvența de tranziție, ω_p .

[Handwritten signatures and scribbles]



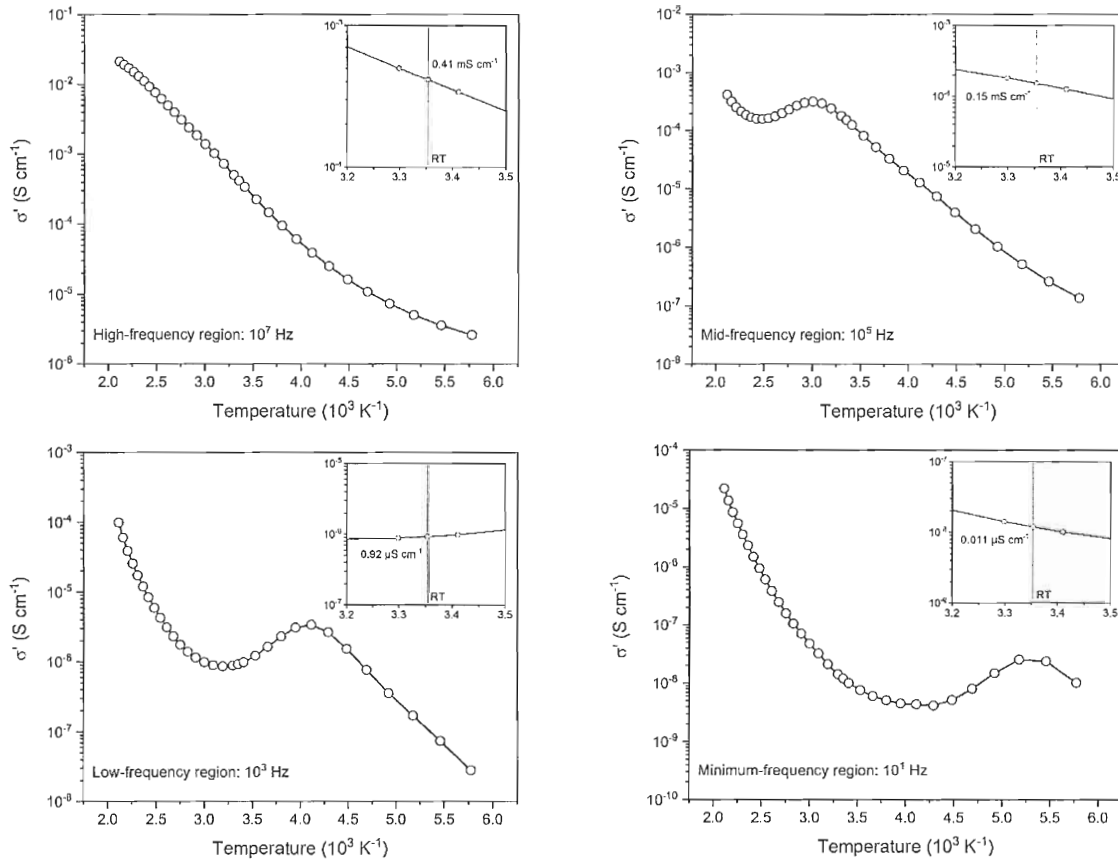


Figura 9. Diagrame Arrhenius ale componentei reale a conductivității σ' în funcție de temperatură la frecvențele de (a) 10^7 Hz ; (b) 10^5 Hz ; (c) 10^3 Hz ; și (d) 10 Hz . Figurile inserate prezintă intervalul de temperatură din vecinătatea RT, cu conductivitățile precizate pentru RT la frecvența de scanare corespunzătoare. Dependența de temperatură se manifestă ca liniaritate în scanările cu frecvență înaltă și medie. Dependența de temperatură devine distorsionată la intervalele de frecvență joasă și minimă din cauza dominanței polarizării.

[Handwritten signature]

